

**Über Cyclisierungsreaktionen
in der Diphenylpentanreihe**

Artur Reischl



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555221_0085

ÜBER CYCLISIERUNGSREAKTIONEN IN DER DIPHENYLPENTANREIHE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Artur Reischl

aus

München

September 1959



5349/60

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. H. Stetter
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 16. DEZ. 1959

Meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. H. Stetter

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Juli 1956 bis August 1959 ausgeführt.

Für die Gewährung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen, stete Hilfsbereitschaft und die mir erwiesene großzügige Förderung danke ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Stetter, sehr herzlich.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Weiterhin gilt mein Dank allen Studenten, die präparative Mithilfe geleistet haben. In Speziallaboratorien des Organischen Institutes wurden die UV- und IR-Spektren aufgenommen, sowie quantitative Elementar-Analysen ausgeführt, was ich dankbar erwähnen möchte.

INHALTSÜBERSICHT

THEORETISCHER TEIL

	Seite
Einführung	1
<u>I. Darstellung und Reaktionen mit 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3) ...</u>	4
1. Darstellung aus 1,5-Diphenylpenten-(1)-on-(3)	4
2. Darstellung von 1,5-Diphenylpentadien-(1,3)	5
3. Eigenschaften von 1,5-Diphenylpentadien-(1,3)	5
4. Cyclodehydratisierung von 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3)	6
<u>II. Konstitutionsermittlung zur Cyclodehydratisierung von</u>	
<u>1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3) mit Polyphosphorsäure.</u>	
<u>Weitere Synthesen in der Diphenylpentanreihe</u>	7
1. Synthese von 2,3-6,7-Dibenzo-bicyclo-[3,3,1]-nonadien-(2,6) .	8
2. Syntheseveruche ausgehend von 1,5-Diphenylpentanon-(3)	9
3. Ringschlußversuche mit 3,3-Diphenylglutarsäure	12
4. Versuche zur Herstellung von 1,1'-Spirobiindan	
ausgehend von Bis[3-hydroxybenzyl]aceton	14
5. Strukturbeweis durch oxydativen Abbau	19
<u>III. Darstellung und Reaktionen mit 1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5)</u>	22
1. Darstellung aus Phenylpropargylaldehyd	22
2. Addition von Piperidin und Rückspaltung	24
3. Reaktionen mit substituierten Hydrazinen	24
4. Reaktionen an der Acetylenbindung	25
<u>Literaturverzeichnis</u>	29

EXPERIMENTELLER TEIL

<u>I. Darstellung und Reaktionen mit 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3) . . .</u>	31
1. Darstellung von 1,5-Diphenylpenten-(1)-on-(3)	31
2. Darstellung von 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3)	31
3. Darstellung von 1,5-Diphenylpentadien-(1,3) Eigenschaften und Strukturbeweise	32
4. Cyclodehydratisierung von 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3)	35
<u>II. Konstitutionsermittlung zur Cyclodehydratisierung</u> <u>von 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3) mit Polyphosphorsäure.</u>	
<u>Weitere Syntheseveruche in der Diphenylpentanreihe</u>	36
1. Dehydrierungsversuche mit $C_{17}H_{16}$ (VIII), Schmp. 121°	36
2. Synthese von 2,3-6,7-Dibenzo-bicyclo-[3,3,1]- nonadien-(2,6)	37
3. Kondensationsversuche mit 1,5-Diphenylpentanon-(3)	39
a) Cyclisierung mit Polyphosphorsäure	39
b) Versuche mit Schwefelsäure	40
c) Versuche über Dibenzylacetondichlorid	40
4. Dehydrierung von $C_{17}H_{16}$ (XII), Sdp. $174-176^{\circ}/12$ Torr	41
5. Cyclisierung von 3- β -Phenyläthylinden	41
6. Ringschlußversuche ausgehend von 3,3-Diphenylglutarsäure	41
a) Darstellung von 3,3-Diphenylglutarsäure	41
b) Kondensationsversuche mit 3,3-Diphenylglutarsäure	43
c) Acylierungsversuche über Dicarbonsäuredichlorid	44
d) Darstellung des 3,3-Diphenylglutarsäuredimethylesters	45
e) Darstellung von 3,3-Diphenylpentandiol-(1,5)	45
f) Darstellung von 3,3-Diphenyl-1,5-dibrompentan	46
7. Cyclodehydratisierung von Bis[3-hydroxybenzyl]aceton	47
a) Darstellung von Bis[3-hydroxybenzal]aceton	47
b) Darstellung von Bis[3-hydroxybenzyl]aceton	48
c) Cyclodehydratisierung von Verbindung XXII	49
8. Versuche zur Substitution der Hydroxygruppen von XXIII	49
a) Zinkstaubschmelze	49
b) Darstellung des Ditosylesters und Spaltungsversuch	50
c) Perhydrierung von Verbindung XXIII	51
d) Wasserabspaltung von Perhydro-hydroxyverbindung XXV	51
e) Aromatisierungsversuch mit Schwefel	51
f) Reduktion der Dihydroxyverbindung (XXIII) über den Bis-diäthylaryl-phosphorsäureester	52

	Seite
9. Oxydativer Abbau von $C_{17}H_{16}$ (VIII), Schmp .121 ⁰	53
a) Versuch mit Chromoxyd in Essigsäure	53
b) Versuch mit Kaliumpermanganat in Essigsäure	53
c) Oxydativer Abbau im Bombenrohr	53
<u>III. Darstellung und Reaktionen mit 1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-</u>	
<u>on-(5)</u>	54
1. Darstellung aus Phenylpropargylaldehyd	54
2. Darstellung von 3-Piperidino-1,5-diphenylpentin-(1)-on-(5) . . .	55
a) Derivate und Rückspaltungsreaktion	56
b) UV-Absorptionsspektrum	56
3. Pyrazoline aus 1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5)	57
4. Hydratisierungs- und Ketalisierungsversuche	58
5. Darstellung von 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat	59
a) Darstellung von 2,6-Diphenylpyridin	60
b) Hydrolyse von 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat	60
Folgeprodukte der Pseudobase	61

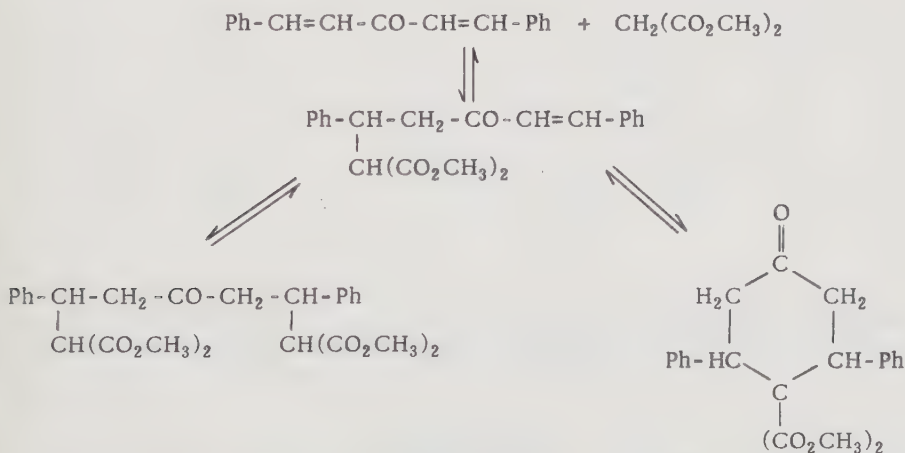
EINFÜHRUNG

Diphenylpentane mit einer oder zwei Doppelbindungen in Konjugation zur Carbonylfunktion sind durch Kondensationen vom Aldol-Typ leicht zugänglich.

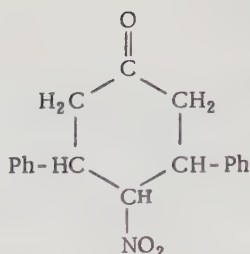
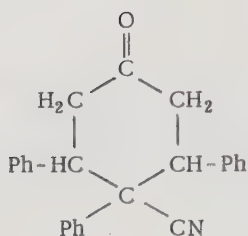
Je nach Verwendung von Benzaldehyd oder des vinylogenen Zimtaldehyds und Art des Ketons entstehen unter Alkalikatalyse Verbindungen, die sich durch Bereitschaft zur Michael-Addition besonders auszeichnen:



Während beim 1,5-Diphenylpenten-(1)-on-(3) eine 1,4-Addition nur einmal erfolgen kann, ist diese mit 1,5-Diphenylpentadien-(1,4)-on-(3) zweimal möglich, wobei nach E.P.KOHLER u.M. (Lit. 1) abhängig vom Katalysator und dem Molverhältnis der Ausgangskomponenten drei verschiedene Additionsprodukte hergestellt werden können:



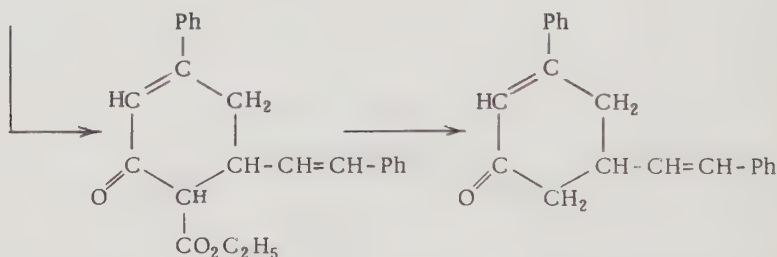
Nitromethan oder Phenylacetonnitril reagieren ebenfalls mit ihrer aktiven Methyl- bzw. Methylengruppe unter Ausbildung eines Diphenylcyclohexanon-Ringes:



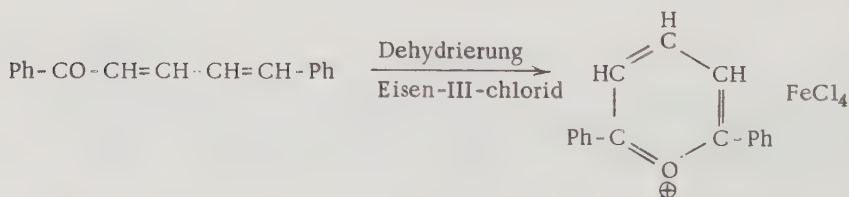
Mit 1,5-Diphenylpentadien-(1,3)-on-(5) und Acetessigester folgt nach O. VORLÄNDER u. M. (Lit. 2) der Additionsreaktion eine Aldolkondensation unter Wasserabspaltung in einer Stufe. Dabei entsteht ein Cyclohexenon-Ring. Das Endprodukt kann auch direkt mit einem Moläquivalent Natriumäthylat gewonnen werden.



+

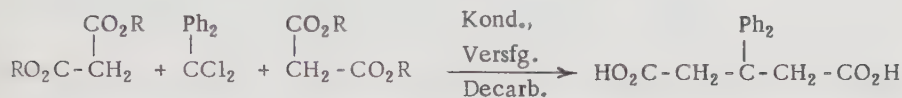


Durch Dehydrierung mit Eisen-III-chlorid in Eisessig-Acetanhydrid bildet sich, wie W. DILTHEY (Lit. 3) zeigen konnte, das 2,6-Diphenylpyrylium-chloroferrat.



Dicarbonsäuren der Diphenylpentanreihe lassen sich durch Halogenwasserstoff-Abspaltung mittels Alkali präparativ darstellen. 2,4-Diphenylglutarsäure und

3, 3-Diphenylglutarsäure nach folgendem Schema:



Das Dinitril der 2, 4-Diphenylglutarsäure wird analog aus Phenylacetonitril und Methylenjodid (Lit. 4) gewonnen.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Reaktionsmöglichkeiten leicht zugänglicher Derivate der Diphenylpentanreihe näher zu untersuchen, wobei vor allem die hier möglichen Ringschlußreaktionen im Vordergrund des Interesses standen.

A) Darstellung und Reaktionen mit 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3)

1. Darstellung aus 1,5-Diphenylpenten-(1)-on-(3)

Ketone mit α - β -ständiger Doppelbindung werden bei der Reduktion mit Lithiumalanat auch an der Doppelbindung angegriffen. Diese Nebenreaktion läßt sich vermeiden, wenn entgegen der üblichen Reduktionsmethode die ätherische Hydridsuspension zum gelösten Keton unter starkem Rühren beigelegt wird.

Das dem noch unbekannten 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3) entsprechende Keton ist das 1,5-Diphenylpenten-(1)-on-(3), für dessen Darstellung zwei Wege in Betracht kommen.

Der einfachste Weg beruht auf einer partiellen katalytischen Hydrierung von 1,5-Diphenylpentadien-(1,4)-on-(3), welche bereits von C. PAAL (Lit. 5) beschrieben wurde.

Diese Methode erwies sich aber als ungünstig, da bei der Aufnahme von einem Moläquivalent Wasserstoff zugleich eine mehr oder weniger große Menge Diphenylpentanon-(3) gebildet wird. Die Reinigung verursacht weitere Ausbeuteverluste. Es wurde deshalb die Synthese ausgehend von Benzalaceton (I) durchgeführt, das sich sehr glatt katalytisch zum Benzylaceton (II) aufhydrieren läßt:

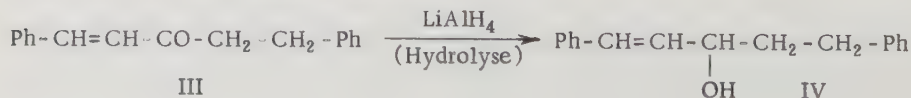


Das Benzylaceton wurde dann mit Benzaldehyd in verdünntem äthanolischen Alkali kondensiert, wobei die Ausbeute gegenüber der Vorschrift von C. HARRIES (Lit. 6) um 15% auf 88,5% der Theorie verbessert werden konnte:



In der Literatur wird zum Strukturbeweis, daß die Kondensation an der Methylgruppe erfolgt, die katalytische Hydrierung zu Dibenzylaceton angegeben, jedoch ohne Charakterisierung durch ein Derivat. Wegen der Bedeutung der Folgeprodukte im Verlauf dieser Arbeit, wurde das Benzylbenzalaceton mit Raney-Nickel in Tetrahydrofuran hydriert und als Oxim mit einem aus Dibenzylaceton bereiteten Präparat identifiziert.

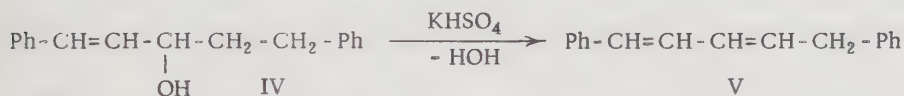
Wegen der schlechten Löslichkeit des 1,5-Diphenylpenten-(1)-on-(3) in Äther, mußte bei der Lithiumalanatreduktion:



in einem Benzol-Äther-Gemisch gearbeitet werden. Nach Hydrolyse mit Ammoniumchlorid-Lösung und Destillation im Hochvakuum wurden 89% d.Th. 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol (3) (IV) in farblosen Nadeln vom Schmp. 53-53.5° erhalten.

2. Darstellung von 1,5-Diphenylpentadien-(1,3) (V).

Die Einwirkung von Kaliumbisulfat auf IV bei 200°/12 Torr liefert 35% d.Th.an bei 33-35° schmelzendem 1,5-Diphenylpentadien-(1,3) (V):



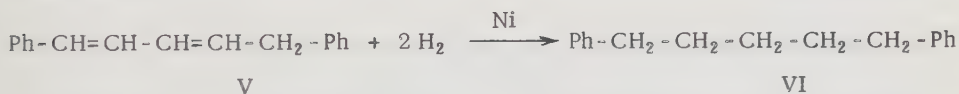
3. Eigenschaften von 1,5-Diphenylpentadien-(1,3) (V)

Mit 85proz. Polyphosphorsäure gemischt, destilliert das Dien unverändert über.

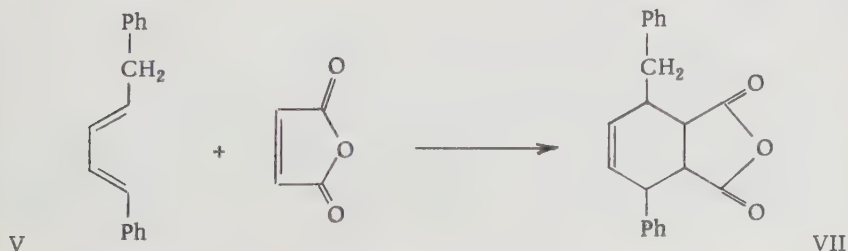
Eine Autoxydation kann an der isolierten Methylengruppe besonders leicht erfolgen. Dem dort entstandenen Radikal wird sowohl in der Pentadienkette, als auch mit dem benachbarten Benzolkern eine Resonanzstabilisierung geboten.

Nach einwöchigem Aufbewahren an der Luft ließ sich mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin reichlich Benzaldehyd nachweisen; ein geringer kristalliner, farbloser Anteil ließ sich nicht rein erhalten.

Das 1,5-Diphenylpentadien-(1,3) nahm in Tetrahydrofuran mit Raney-Nickel bei Zimmertemperatur zwei Mol Wasserstoff auf, unter Bildung von 1,5-Diphenylpentan (VI):

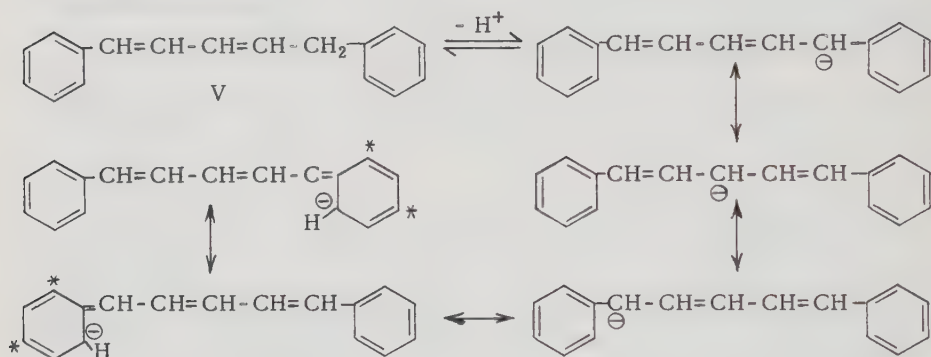


Durch Dien-Synthese mit Maleinsäure-Anhydrid war die Konjugation der olefinischen Doppelbindungen leicht nachzuweisen, wobei 3-Phenyl-6-benzyl-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid (VII) in quantitativer Ausbeute entstand:



In Übereinstimmung mit dem 1-Phenyl-butadien-(1,3) absorbiert das 1,5-Diphenylpentadien-(1,3) im UV-Spektrum bei 240 mμ, lg ε_{min} = 3.57 und 280 mμ, lg ε_{max} = 4.54.

Das 1,5-Diphenylpentadien-(1,3) wäre bei Ablösung eines Protons weitgehend resonanzstabilisiert:

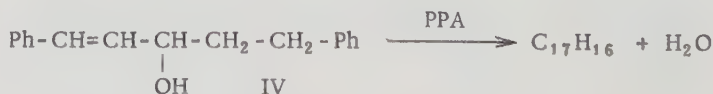


In wäßriger Kaliumhydroxyd-Lösung oder absolut äthanolischer Natriumäthylat-Lösung konnte jedoch keine Salzbildung festgestellt werden. Auch bei 100° ließ sich nach der Methode von Zerewittinoff in xylolischer Lösung kein aktiver Wasserstoff nachweisen.

Ähnliche Beobachtungen machte F. STRAUS (Lit. 7), der mit dem auf einem anderen Wege hergestellten p, p'-Dichlor-Derivat keine Kondensationsreaktion durchführen konnte.

4. Cyclodehydratisierung von 1,5-Diphenylpent-(1)-ol-(3)

Bei der langsamen Destillation von 1,5-Diphenylpent-(1)-ol-(3) mit 85proz. Polyphosphorsäure (Lit. 8) geht gegen 190°/12 Torr ein violett fluoreszierendes Öl in 50-58proz. Ausbeute über, aus dem alsbald derbe, farblose Nadeln vom Schmp. 120-121° (VIII) auskristallisieren (20-25% d.Th.). Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung weisen auf das Produkt einer Wasserabspaltung:

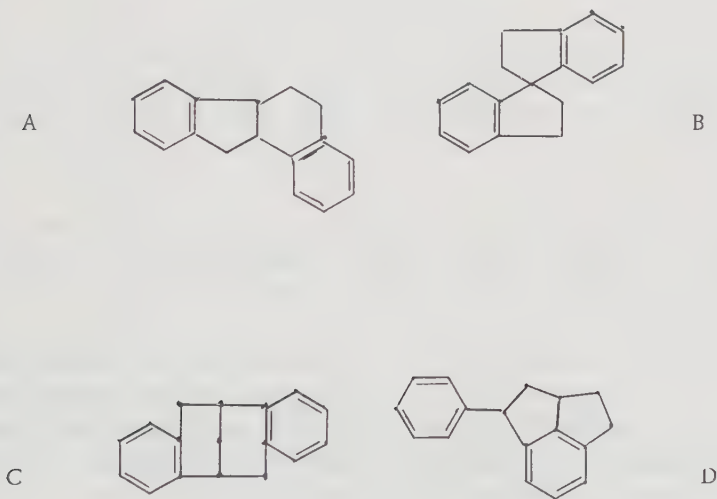


B) Konstitutionsermittlung zur Dehydratisierung des 1,5-Diphenylpenten-(1)-ols-(3) mit Polyphosphorsäure. Weitere Synthesen in der Diphenylpentanreihe.

Das reine, bei $120-121^{\circ}$ schmelzende, mit dem 1,5-Diphenylpentadien-(1,3) isomere Wasserabspaltungsprodukt, entfärbt im Gegensatz zum Dien eine essigsaure Kaliumpermanganatlösung nicht. Brom wird in Chloroform-Lösung nicht addiert.

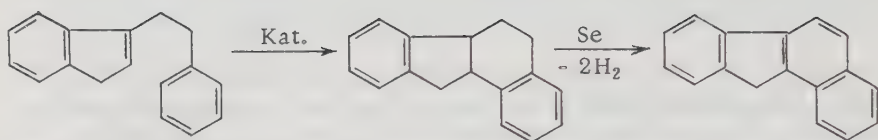
Es muß sich demnach ein Kohlenwasserstoff mit der monomolekularen Zusammensetzung $C_{17}H_{16}$ mit cyclischer Struktur bilden. Zwischen den beiden Phenylresten befinden sich fünf Kohlenstoffatome, die mit den Benzolkernen eine Reaktion eingehen.

Unter Berücksichtigung der gesättigten Natur der reinen Kohlenwasserstoffverbindung erscheinen unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen folgende vier Strukturen möglich:



Von den in Betracht gezogenen Strukturen liegt die Bildung von Tetrahydro-1,2-benzofluoren (A) und 1,1'-Spirobiindan (B) theoretisch am nächsten.

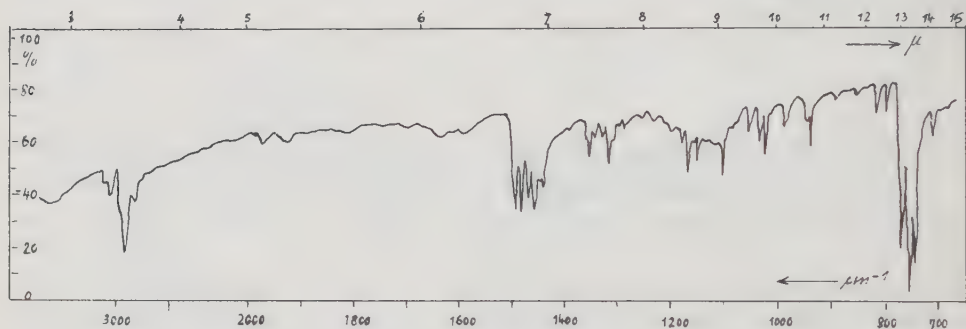
J.W.COOK u. C.L.HEWETT (Lit. 9) haben 3- β -Phenyläthyl-inden in Schwefelkohlenstoff bei 0° mit Aluminiumchlorid oder in siedender Essigsäure mit konzentrierter Schwefelsäure intramolekular alkyliert; der zu 18% d.Th. erhaltenen Flüssigkeit mit Sdp. $176^{\circ}/8$ Torr wurde auf Grund der Selen-Dehydrierung zu 1,2-Benzofluoren, die Struktur eines Tetrahydro-1,2-benzofluoren zugeordnet:



Unsere bei 121° schmelzende Verbindung wurde von Schwefel, Selen oder von Selendioxyd in Acetanhydrid nicht angegriffen.

Die Struktur A kann deshalb ausgeschlossen werden.

Bei der Betrachtung von Struktur D kann wegen der abweichenden Substitution der Benzolkerne ein Infrarot-Spektrum von der aufzuklärenden Substanz dienen:



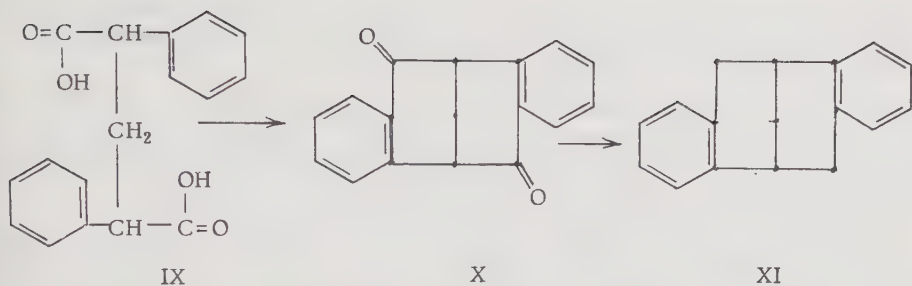
Die bei einer Monosubstitution am Benzolkern auftretende charakteristische Bande bei 700 cm^{-1} , ebenfalls die bei einer Trisubstitution charakteristische Bande bei 780-810 cm^{-1} (Wellenzahlbereich), welche gleichzeitig erscheinen mußte, fehlen. Dagegen sind die für eine Orthodisubstitution an den Benzolkernen charakteristischen Banden bei 750 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} vorhanden.

Struktur D kann deshalb außer Acht gelassen werden.

1. Synthese von 2,3,6,7-Dibenzo-bicyclo-[3,3,1]-nonadien-(2,6)

Als nächstes wurde versucht, das noch unbekannte Dibenzo-bicyclo-nonadien (XI, Struktur C) durch eindeutige Synthese herzustellen.

Eine solche schien, ausgehend von 2,4-Diphenylglutarsäure, über das Diketon (X) möglich:



Die Cyclisierung der Dicarbonsäure (IX) gelingt am besten mit der 6fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure. Die Ausbeute an Diketon (X) beträgt 86.5% d.Th. Mit Polyphosphorsäure sind Ausbeute und Reinheit des Präparates geringer.

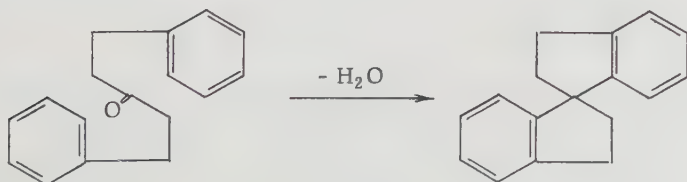
Das 2,3-6,7-Dibenzo-bicyclo-4,8-diketo-nonadien-(2,6) (X) wurde durch das bei 262° schmelzende, farblose Dioxim charakterisiert.

Bei der Reduktion nach Wolff-Kishner bewährte sich die Modifikation von Huang-Minlon in Diäthylenglykol mit Natriumhydroxyd weniger. Dagegen entstand mit Hydrazinhydrat in methanolischer Natriummethylatlösung im Bombenrohr bei 220° aus dem Diketon zu 56.6% d.Th. das 2,3-6,7-Dibenzo-bicyclo-[3,3,1]-nonadien-(2,6) (XI); Schmp. 78° .

Struktur C (XI) scheidet somit bei einem Identitätsvergleich mit dem bei 121° schmelzenden, isomeren Kohlenwasserstoff aus. Dieses Ausschlußverfahren läßt für den durch intramolekulare Wasserabspaltung erhaltenen, gesättigten Kohlenwasserstoff (VIII, Schmp. 121°) nur noch die Konstitution des unbekannten 1,1'-Spirobiindans, Struktur B, offen.

2. Syntheserversuche ausgehend von 1,5-Diphenylpentanon-(3)

Als einfachste Möglichkeit zur Darstellung des Spirobiindans erschien die Cyclisierung von 1,5-Diphenylpentanon-(3) nach dem Schema:

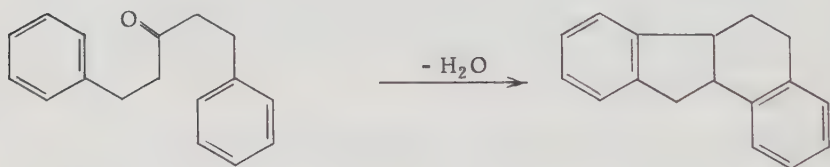


Die Cyclodehydratisierung mit 85proz. Polyphosphorsäure (PPA) während 14 Stdn. bei 210° Reaktionstemperatur gab nach Destillation bei 174-176°/12 Torr 71% d.Th. einer viskosen, farblosen Flüssigkeit $C_{17}H_{16}$ (XII).

Zahlreiche Lösungsversuche führten nicht zur Kristallisation. Dabei wurde allerdings festgestellt, daß sich die zu klärende, bei 121° schmelzende Verbindung zwar beim Erwärmen im flüssigen Dehydratisierungsprodukt löst, jedoch war es in keinem Falle mehr möglich, eine Rekristallisation zu erreichen.

Bei Anwendung geringerer Mengen Polyphosphorsäure und kürzerer Reaktionszeiten erfolgt nur eine partielle Wasserabspaltung, wobei ein Teil des Ausgangsproduktes zurückgewonnen wird.

Das von J.W. COOK u. C.L. HEWETT (Lit. 9) beschriebene Tetrahydrobenzofluoren hat Eigenschaften, welche dem obigen Kondensationsprodukt entsprechen. In Konkurrenz zur Spiranbildung muß die Ausbildung des Benzofluoren-Systems bei der Darstellung aus 1,5-Diphenyl-pentan-3-on nach folgendem Schema berücksichtigt werden:



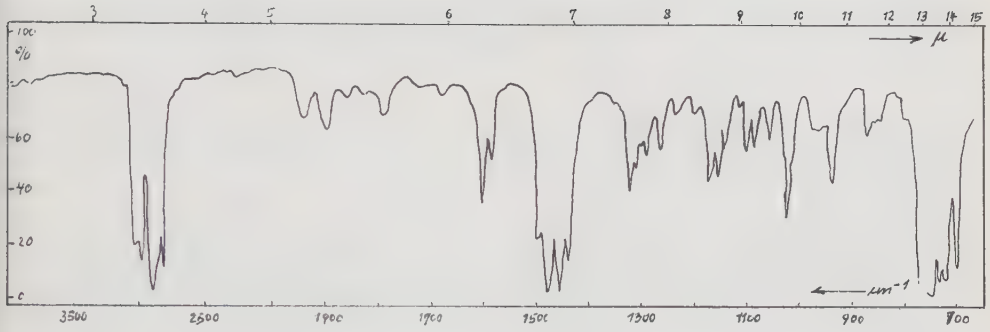
Zum Vergleich war nach der COOK'schen Vorschrift 3- β -Phenyläthyliden mit Aluminiumchlorid umgesetzt worden.

Bei einem weiteren Versuch konnte das Aluminiumchlorid durch Polyphosphorsäure ersetzt und mittels Destillation unter Wasserstrahlvakuum das 3- β -Phenyläthyliden in einer Ausbeute von 92% d.Th. - gegenüber 18% - intramolekular alkyliert werden. (IR-Vergleichsspektren s. S. 11.)

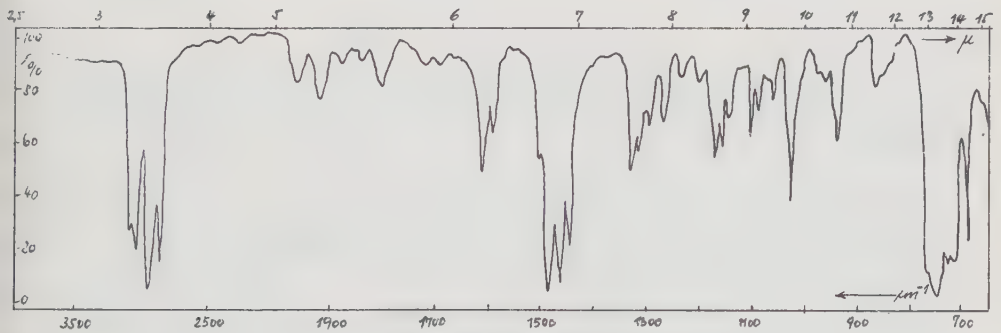
Beide Reaktionsprodukte können spektrometrisch als identisch betrachtet werden. Auch das aus Dibenzylaceton und Polyphosphorsäure gewonnene Material ließ sich mit Selen bei 300-340° zu 1,2-Benzofluoren dehydrieren.

Das bei der Wasserabspaltung aus 1,5-Diphenylpentan-(1)-ol-(3) mit PPA neben der bei 121° schmelzenden Verbindung (VIII) erhaltene Öl wurde mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Bei der nachfolgenden Fraktionierung resultierten 10 Gewichtsprozent einer farblosen Flüssigkeit $C_{17}H_{16}$, deren IR-Spektrum die Anwesenheit von A erkennen läßt.

IR-Vergleichsspektren:



Dehydratisierungsprodukt aus Dibenzylaceton (XII)



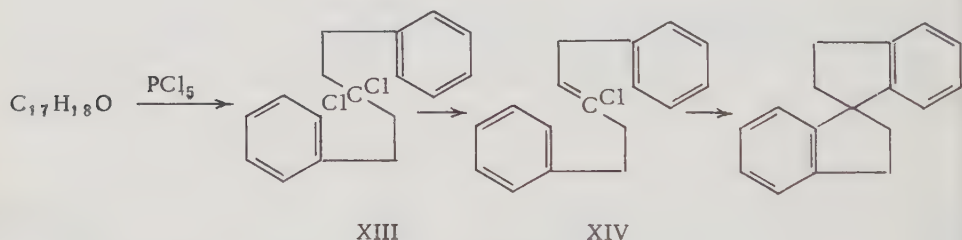
Alkylierungsprodukt aus 3- β -Phenyläthyliden

Bei einer Selendehydrierung dieses farbl. Öls $C_{17}H_{16}$ konnte neben dem bei 121° schmelzenden Produkt (VIII) auch 1,2-Benzofluoren als Nachfällung abgetrennt werden.

Die Ergebnisse der Dehydratisierungsversuche zeigen, daß mit 1,5-Diphenylpentanon-(3) als Hauptprodukt, mit 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3) als Nebenprodukt das von COOK (Lit. 9) aus 3- β -Phenyläthylinden hergestellte Tetrahydro-1,2-benzofluoren entsteht.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese des 1,1'-Spirobiindans bot der Austausch des Sauerstoffs im 1,5-Diphenylpentanon-(3) gegen Halogen und die anschließende Friedel-Crafts-Alkylierung.

Dibenzylacetone wurde mit Phosphorpentachlorid umgesetzt, wobei ein Gemisch von 1,5-Diphenyl-3,3-dichlorpentan (XIII) und 1,5-Diphenyl-3-chlorpenten-(2) (XIV) entstanden war. Eine Abtrennung dieser beiden Halogenverbindungen gelang nicht. Da aber von beiden Verbindungen ausgehend die Möglichkeit zur Bildung des Spirobiindans gegeben schien, wurde das Gemisch direkt mit Aluminiumchlorid bzw. -bromid in Schwefelkohlenstoff umgesetzt:

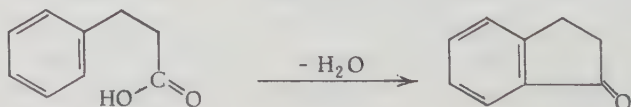


Bei diesen Versuchen waren aber lediglich uneinheitliche Flüssigkeitsgemische entstanden.

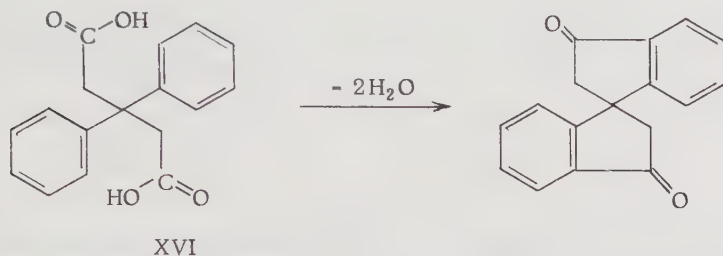
3. Ringschlußversuche mit 3,3-Diphenylglutarsäure

Zur Darstellung des 1,1'-Spirobiindans war auch die Cyclisierung einer entsprechenden Dicarbonsäure aussichtsreich.

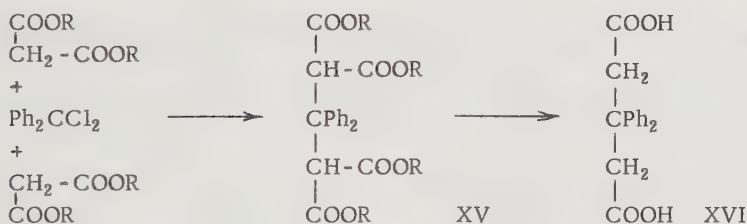
Indanon (Lit. 10, 11) wird in einer Ausbeute von 94% aus Dihydrozimtsäure durch Wasserabspaltung mit Polyphosphorsäure dargestellt:



Es läge nahe, daß die 3,3-Diphenylglutarsäure in Analogie zu obiger Reaktion unter Bildung von 1,1'-Spirobiindanon-3,3' cyclisiert:



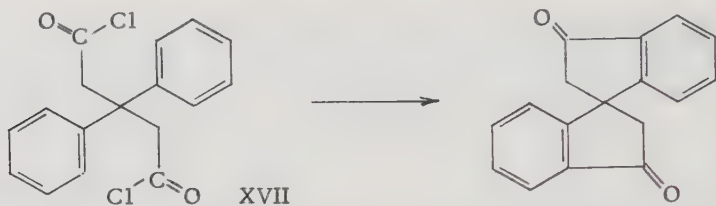
Nach N. PHALNIKAR (Lit. 12) erhält man die 3,3-Diphenylglutarsäure (XVI), aus Benzophenondichlorid mit zwei Mol Malonsäurediäthylester nach saurer Verseifung und Decarboxylierung des 2,2-Diphenylpropan-1,1,3,3-tetracarbonsäureesters:



Da die Original-Literatur zu dieser Vorschrift nicht zugänglich war, mußte diese Methode auf Grund des kurzen Zentralblatt-Referates ausgearbeitet werden, wozu einige Vorversuche notwendig waren. Günstig erwies sich eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 150° und Verlängerung der Reaktionszeit auf 10 Stunden für die Kondensation. Die Verseifung und Decarboxylierung erfordert sechzig Stunden mit halbkonzentrierter Salzsäure. Der gefundene Schmelzpunkt des analysenreinen Materials liegt bei 170°C (Lit. 163°). Gesamtausbeute: 41%, bezogen auf Benzophenondichlorid.

Wasserabspaltungsversuche mit konzentrierter Schwefelsäure oder 85proz. Polyphosphorsäure wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dabei entstand übereinstimmend ein farbloses, kristallisiertes Produkt in optimaler Ausbeute von 58% d.Th. Die Alkalilöslichkeit und Carbonylreaktion mit Dinitrophenylhydrazin zeigt, daß die Reaktion auf der Stufe einer Keto-Carbonsäure stehen bleibt. Auch weitere Cyclisierungsversuche mit diesem Produkt schlugen fehl.

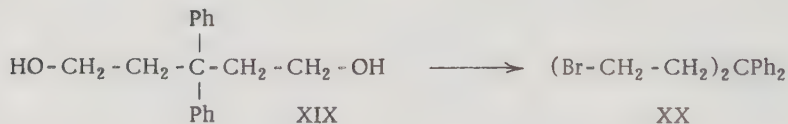
Es erfolgten Versuche über das Diphenylglutarsäuredichlorid (XVII) nach Friedel-Crafts mit wasserfreiem Aluminiumchlorid oder Eisen-III-chlorid:



Ferner wurde der 3,3-Diphenylglutarsäuredimethylester (XVIII) hergestellt, dieser mit Lithiumalanat zum 3,3-Diphenylpentandiol-(1,5) reduziert und eine Cyclisierung mit Borfluorid versucht:



Als weitere Variation erfolgte die Substitution der Hydroxylgruppen mittels Bromwasserstoff:



Das 3,3-Diphenyl-1,5-dibrompentan wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit pulverisiertem Aluminiumchlorid versetzt.

In allen diesen Fällen wurden nur sehr uneinheitliche Reaktionsprodukte erhalten, aus denen keine definierte Verbindung abgetrennt werden konnte.

4. Versuche zur Herstellung von 1,1'-Spirobiindan ausgehend von Bis[3-hydroxybenzyl]-aceton

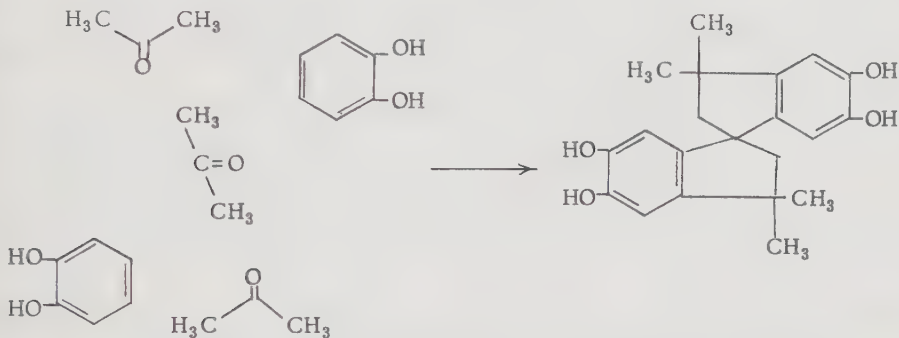
Da Kondensationen von Aromaten mit Ketonen zu Derivaten des Diphenylmethans im allgemeinen nur dann glatt verlaufen, wenn die elektrophile Substitution in Ortho- oder Para-Stellung einer vorhandenen, phenolischen Hydroxy-Gruppe erfolgen kann, war es aussichtsreich, an Stelle des Dibenzylacetons das entsprechende 3,3'-Dihydroxydibenzylaceton für die Kondensation einzusetzen.

Das 3,3'-Dihydroxydibenzylaceton war noch unbekannt und mußte deshalb neu hergestellt werden.

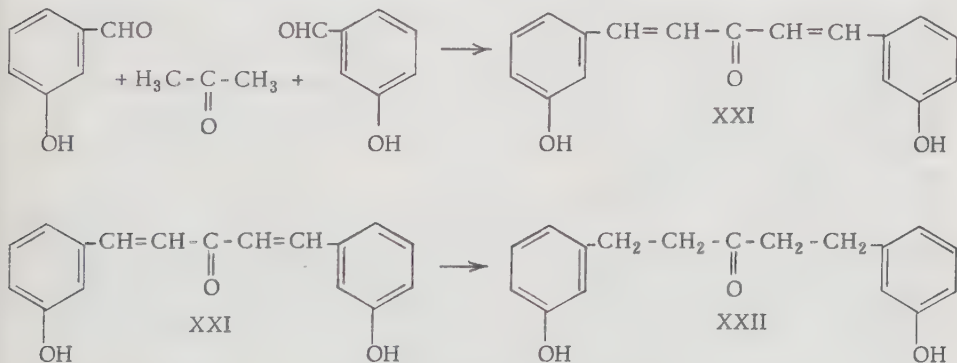
Dagegen war der Aufbau des 1,1'-Spirobiindan-Systems aus mehreren Teilstücken unter Verwendung besonders reaktionsfähiger Phenole beschrieben.

W. BAKER (Lit. 13) hat eine Reihe von Kondensationen mit Phenolen und Aceton (Phoron) in Eisessig und konzentrierter Salzsäure unter längerem Rückflußkochen zu mehrfach substituierten 1,1'-Spirobiindanen durchgeführt, die auch mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgten.

Zum Beispiel mit Brenzcatechin und Aceton:



Die Herstellung von 3,3'-Dihydroxydibenzylacetone (XXII) wurde ausgehend vom 3-Oxybenzaldehyd auf folgendem Wege durchgeführt:



In einigen Vorversuchen wurden die günstigsten Kondensationsbedingungen zur Darstellung von Bis[3-hydroxybenzal]-acetone (XXI) ermittelt. Eine saure Katalyse, durch HCl -Einleiten, bewirkte Gel-Bildung und alsbaldige Zersetzung des Reaktionsproduktes.

Mit alkoholischem Natriumhydroxyd wird nur ein sehr schwer zu reinigendes Kondensat erhalten.

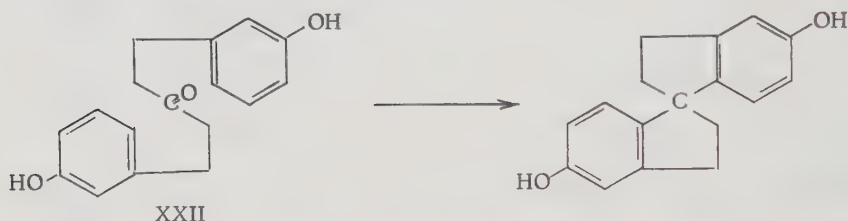
Die Verwendung von Kaliumhydroxyd in Äthanol führte zu einem ziemlich reinen Bis[3-hydroxybenzyl]aceton (XXI) in einer Ausbeute von 87% d.Th.

In Tetrahydrofuran werden mit Raney-Nickel bei Zimmertemperatur rasch zwei Mol Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt (XXII) ist eine fast farblose, viskose Masse, welche nach einer Destillation unter Hochvakuum sehr langsam erstarrt.

Bis(3-hydroxybenzyl)aceton schmilzt aus Wasser umkristallisiert bei 87° und ist beständig.

Zum Nachweis wurde das 2,4-Dinitrophenylhydrazon hergestellt.

Die Kondensation des 3,3'-Dihydroxydibenzylaceton (XXII) zum 5,5'-Dihydroxy-spirobiindan wurde entsprechend dem Formelschema versucht:



Als Reaktionsbedingungen konnten allerdings nicht die von BAKER (Lit. 13) zitierten angewandt werden.

Läßt man hingegen das 3,3'-Dihydroxydibenzylaceton (XXII) in Eisessig gelöst mit konzentrierter Salzsäure eine Woche bei 40° reagieren, erhält man unter kontinuierlicher Farbänderung einen mit Kristallen durchsetzten Brei, aus dem eine kristallisierte Verbindung $C_{17}H_{16}O_2$ (XXIII) nach dem im experimentellen Teil angegebenen Reinigungsprozeß in einer Ausbeute von 38.5% d.Th. in Form farbloser Nadeln gewonnen wird.

Die Aufgabe bestand nun darin, die phenolischen Hydroxy-Gruppen zu reduzieren.

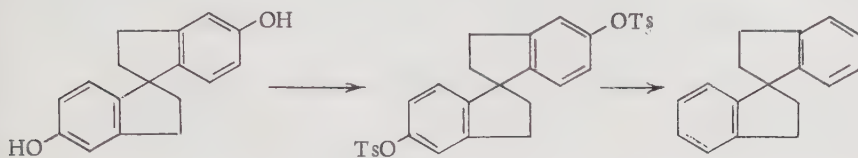
Eine allgemeine und günstigste Methode, nach der solche Reduktionen möglich sind, ist die "Zinkstaubdestillation", die in ihrer von E. CLAR (Lit. 14) verbesserten Form, der sogenannten "Zinkstaubschmelze", die Kohlenwasserstoffe vielfach in ausgezeichneten Ausbeuten liefert.

Die Anwendung der Zinkstaubschmelze nach E. CLAR versagte, obwohl ein Blindversuch mit der unbekannten Verbindung (VIII) unter gleichen Bedingungen das eingesetzte Material zurück ergab.

Eine weitere Möglichkeit zur Substitution von phenolischen Hydroxy-Gruppen, die bisher nur in sehr wenigen Fällen erprobt wurde, ist die Methode von G.W. KENNER u. M.A. MURRAY (Lit. 15), die darauf beruht, daß man die Phenolester

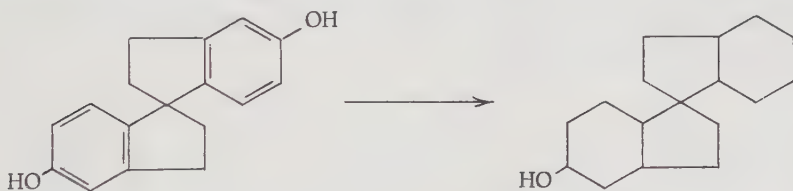
der p-Toluolsulfonsäure herstellt und diese der hydrierenden Spaltung mit Raney-Nickel-Katalysator unterwirft.

Zur Anwendung dieser Methode auf das Cyclodehydratisierungsprodukt (XXIII) wurde in absolutem Pyridin bei 100° der Ditosylester (XXIV) dargestellt.

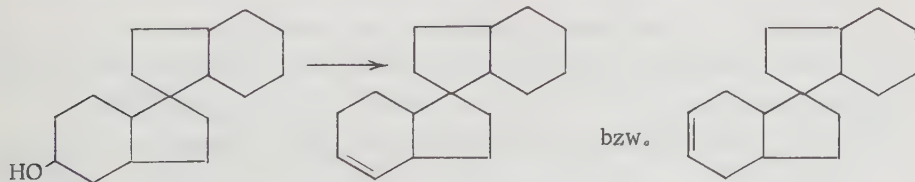


Das in Äthanol gelöste Ditosylat (XXIV) nahm bei Zimmertemperatur mit der zehnfachen Menge Raney-Nickel glatt ein Moläquivalent Wasserstoff auf. Jedoch stellte das Reaktionsprodukt eine sehr uneinheitliche Masse dar. Alle Versuche, hieraus ein definiertes Reaktionsprodukt zu isolieren, mißlangen, insbesondere konnten keine leicht flüchtigen, sublimierbaren Anteile festgestellt werden.

Zum Austausch der phenolischen Hydroxy-Gruppen wurde auch versucht, die Benzolkerne katalytisch mit Platin zu hydrieren, aus dem cyclischen Alkohol mit Kaliumbisulfat Wasser abzuspalten und das ursprüngliche System durch Schwefeldehydrierung wieder herzustellen. Dabei konnte festgestellt werden, daß bei Hydrierung der Benzolkerne gleichzeitig eine Hydroxy-Gruppe eliminiert wird:

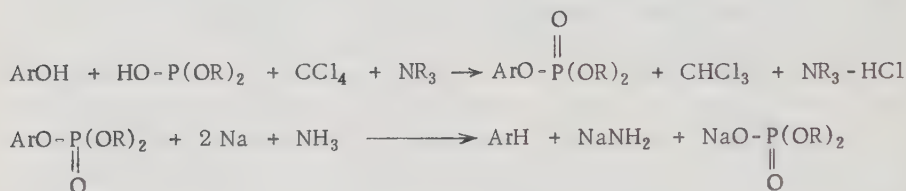


Aus der perhydrierten Hydroxyverbindung (XXV) erfolgt glatt eine Wasserabspaltung zum cyclischen Olefin (XXVI) bei der Destillation mit Kaliumbisulfat:



Eine Dehydrierung mit Schwefel führte jedoch nicht zum Ziel.

G.W.KENNER und N.R.WILLIAMS (Lit. 16) beschreiben eine neuere Methode zur Reduktion von Phenolen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche über zwei Stufen abläuft:

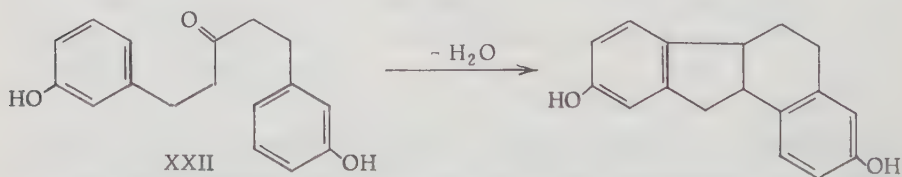


Mit Diäthylphosphit (Lit. 17) wurde das Cyclodehydratisierungsprodukt aus Bis[3-hydroxybenzyl]aceton in Tetrachlorkohlenstoff und Triäthylamin verestert und der Bis-diäthylaryl-phosphorsäureester mit Natrium in flüssigem Ammoniak umgesetzt.

Als Reaktionsprodukt konnte ein flüssiger Kohlenwasserstoff in geringer Menge isoliert werden.

Beim Vergleich der IR-Spektren konnte eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem aus Dibenzylaceton gewonnenen Dehydratisierungsprodukt (XII) festgestellt werden.

Die große Ähnlichkeit der Spektren läßt die Möglichkeit offen, daß es sich in diesem Falle auch um das Tetrahydro 1,2-benzofluoren handelt. Ein Ringschluß des Dihydroxy-dibenzylacetons zum Dihydroxy-tetrahydrobenzofluoren erscheint prinzipiell möglich nach dem Schema:

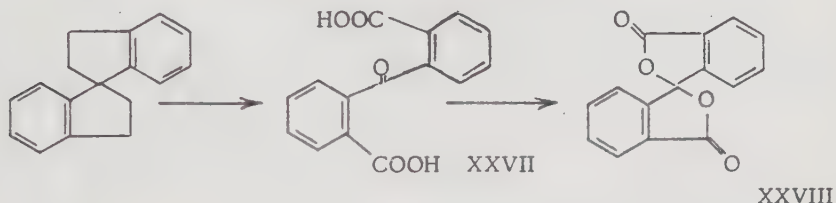


Da die sehr geringe Menge des bei der Reduktion isolierten Kohlenwasserstoffes eine weitere Klärung nicht erlaubte, muß diese Frage offen bleiben.

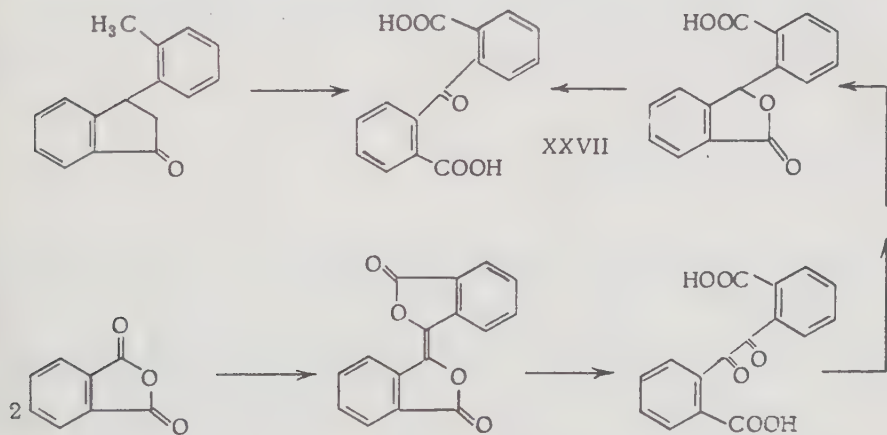
Für den Strukturbeweis des bei 121° schmelzenden, isomeren Kohlenwasserstoffes (VIII) kann deshalb das Ergebnis dieses Versuches nicht gewertet werden.

5. Versuche zum Strukturbeweis des bei 121° schmelzenden Kohlenwasserstoffes durch oxydativen Abbau

Ein oxydativer Angriff könnte als Beweis für die Struktur des 1,1'-Spirobiindans gelten, gelänge die Isolierung der Benzophenon-2,2'-dicarbonsäure, welche leicht Wasser abspaltet und in das bei 212° schmelzende Dilakton übergeht:



Diese Dicarbonsäure haben J. WISLICENUS (Lit. 18) über das Lakton der Benzhydroldicarbonsäure und J.v. BRAUN (Lit. 19) aus o-Tolyllindanon durch Oxydation erhalten:



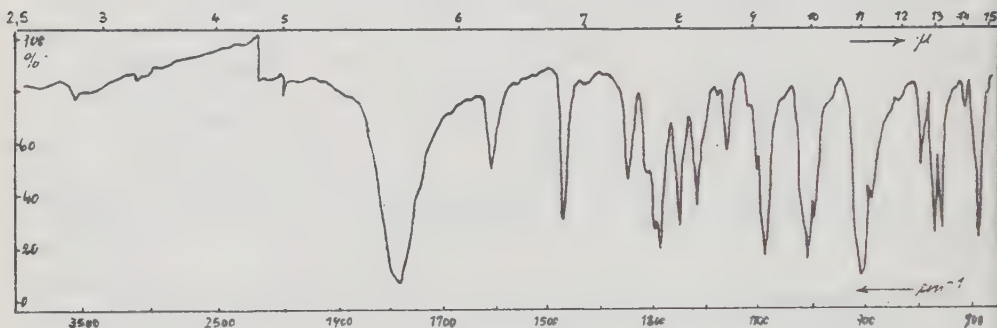
Da die Benzophenon-2,2'-dicarbonsäure beim Schmelzen (Schmp. 150-155°) langsam Wasser abspaltet, charakterisiert man diese Verbindung besser als Dilakton (XXVIII).

Die ersten Oxydationsversuche mit Chromoxyd oder Kaliumpermanganat unter den üblichen Bedingungen ergaben das Ausgangsprodukt fast vollständig zurück.

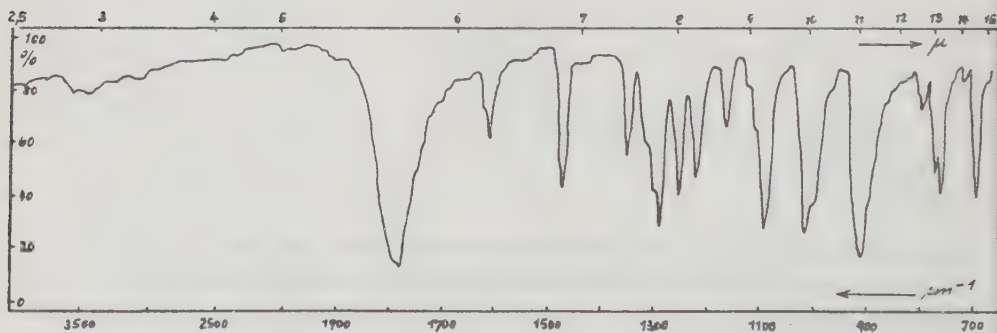
Dagegen gelang es schließlich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei 165° im Bombenrohr ein Oxydationsprodukt zu isolieren, das sich auf Grund des

Schmelzpunktsvergleiches und des Vergleiches der IR-Spektren als identisch mit dem Dilakton der Benzophenon-2, 2' -dicarbonsäure erwies.

IR-Vergleichsspektren:



Dilakton der Benzophenon-2, 2'-dicarbonsäure nach J. WISLICENUS (Lit. 18)



Oxydationsprodukt von Verbindung VIII

Dieser eindeutige Befund bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes dürfte in Verbindung mit den übrigen Befunden als Beweis für die 1,1'-Spirobiindan-Struktur des aus 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3) entstandenen, festen Kohlenwasserstoffes (VIII) zu werten sein.

Die Beweise für die Struktur des 1,1'-Spirobiindans lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Negative Befunde beim Nachweis einer olefinischen Doppelbindung.
2. Im IR-Spektrum finden sich nur die Banden für eine Orthodisubstitution an den Benzolkernen.
3. Die Struktur des Tetrahydro-1,2-benzofluorens kann durch das Ergebnis der Dehydrierungsversuche ausgeschlossen werden.
4. Die Struktur des 2,3-6,7-Dibenzo-bicyclo-[3,3,1]-nonadiens-(2,6) kann durch Identitätsvergleich mit dem durch übersichtliche Synthese erhaltenen Kohlenwasserstoff ebenfalls ausgeschlossen werden.
5. Das Auftreten von Benzophenon-2,2'-dicarbonsäure beim oxydativen Abbau spricht eindeutig für die Struktur des 1,1'-Spirobiindans.

C) Darstellung und Reaktionen mit 1, 5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5)

Für die Untersuchung der Reaktionsmöglichkeiten von Derivaten in der Diphenylpentanreihe war auch das 1, 5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5) von Interesse, welches von J. H. DRIESSEN (Lit. 20) als schwach gelb gefärbte Verbindung vom Schmelzpunkt 73° beschrieben wird.

1. Darstellung aus Phenylpropargylaldehyd

Nach der Vorschrift von J. H. DRIESSEN wurden bei der Umsetzung von Phenylpropargylaldehyd (Lit. 21) mit Acetophenon nahezu farblose Kristalle erhalten, die am Tageslicht rasch eine schwach gelbe Farbe annehmen und scharf bei 73° schmelzen.

Bei der Analyse wurde wiederholt ein um mehr als 7% geringerer Kohlenstoffgehalt gefunden, als dem Diphenylpentinenon entspricht.

Variiert man dagegen die Reaktionsbedingungen in der im experimentellen Teil angegebenen Weise, so kondensiert der Phenylpropargylaldehyd mit Acetophenon unter Wasserabspaltung:



XXIX

wobei stark gelb gefärbte Nadeln kristallisieren, welche bei 101° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 86.6% d.Th.

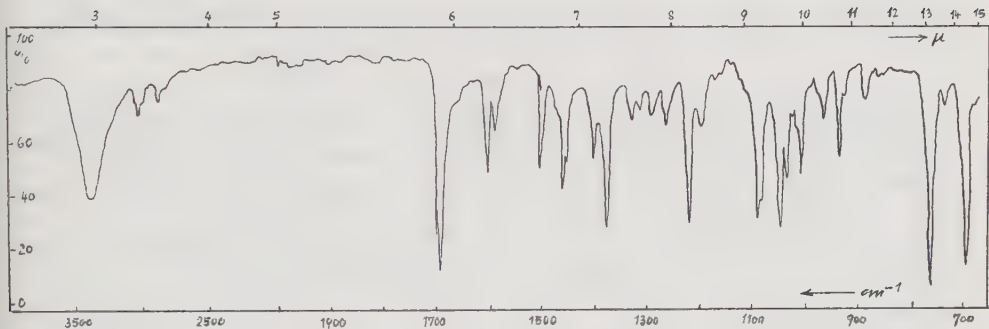
Bei der CH-Analyse wurden die für das 1, 5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5) berechneten Werte gefunden.

Zum Vergleich wurden von beiden Produkten ein IR-Spektrum herangezogen (s. S. 23).

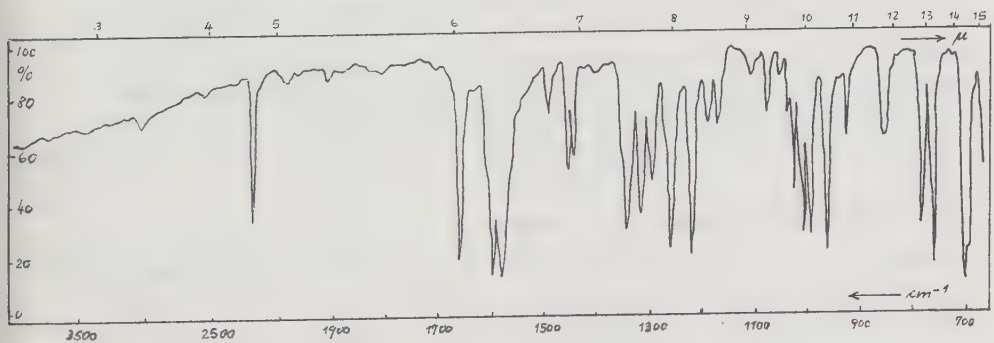
Besonders hervorzuheben ist, daß das IR-Spektrum des bei 101° schmelzenden Kondensationsproduktes die für eine Acetylenbindung charakteristische Bande bei 2180 cm⁻¹ (Spektrum b), im Gegensatz zum IR-Spektrum der Vergleichssubstanz (Spektrum a), aufweist.

In Übereinstimmung mit den folgenden Reaktionen darf für die bei 101° schmelzende Verbindung die Konstitution des 1, 5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5) (XXIX) beansprucht werden.

a) Reaktionsprodukt vom Schmp. 73°C (DRIESSEN-Produkt)

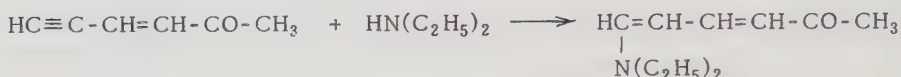


b) Reaktionsprodukt vom Schmp. 101°C (XXIX)



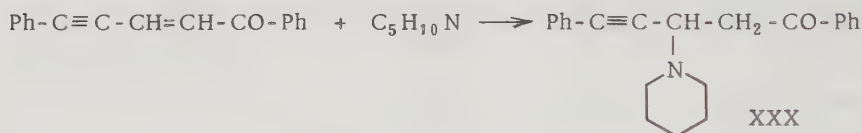
2. Addition von Piperidin

Hexin-(1)-en-(3)-on-(5) wurde mit Diäthylamin in ätherischer Lösung umgesetzt, wobei K. BOWDEN und Mitarbeiter (Lit. 22) eine Addition an der Acetylenbindung feststellten:



Eine Enamin-Bildung mit Acetylenverbindungen ist in vielen Fällen (Lit. 22, 23) beobachtet worden. Andererseits aber erweisen sich α - β -ungesättigte Carbonylverbindungen überaus bereit für eine 1,4-Addition mit sekundären Aminen.

Das 1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5) bevorzugt, wie die Umsetzung mit Piperidin in ätherischer Lösung zeigt, eine 1,4-Addition:



Das 3-Piperidino-1,5-diphenylpentin-(1)-on-(5) (XXX) kristallisiert in quantitativer Ausbeute.

Das Pikrat, Oxalat oder Chlorhydrat der Piperidino-Verbindung (XXX) werden leicht in das 1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5) (XXIX) zurückgespalten.

Als weiteren Konstitutionsbeweis kann die UV-Absorption des Adduktes (XXX) betrachtet werden. In Übereinstimmung mit der Absorption von Acetophenon, und Phenylacetylen absorbiert das 3-Piperidino-1,5-diphenylpentin-(1)-on-(5) bei Wellenlänge 242.5 m μ , lg ϵ_{max} 3.45.

3. Reaktionen mit substituierten Hydrazinen

Mit Phenyl- oder 2,4-Dinitrophenylhydrazin reagiert das 1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5) in guter Ausbeute.

Die Ausbildung eines Pyrazolin-Systems darf nach folgendem Schema angenommen werden:



3. Reaktionen an der Acetylenbindung

Ausgedehnte Versuche wurden unternommen, die Reaktionsfähigkeit der Dreifach-Bindung zu untersuchen.

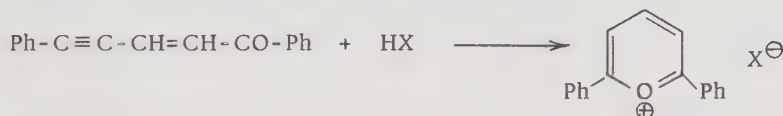
Eine Hydratation oder Ketalisierung nach den gebräuchlichen Methoden läßt sich nicht durchführen.

Beim Experimentieren mit konzentrierter Schwefelsäure wurde beim Eingießen in Eiswasser beobachtet, daß das 1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5) eine Umwandlung erlitten hatte. Das gelb gefärbte Reaktionsprodukt war wiederholt nach dem Filtrieren sofort in einen nahezu schwarzen, amorphen Stoff übergegangen. Auffallend war die prächtige, grün-blaue Fluoreszenz der schwefelsauren Lösung.

Es ist bekannt (Lit. 3), daß aus 1,3,5-Triphenylpentadien-(1,3)-on-(5) oder 1,5-Diphenylpentadien-(1,3)-on-(5) durch Dehydrierung (vgl. Einleitung) Pyryliumsalze gebildet werden.

Eine Bildung aus entsprechenden Acetylen-Verbindungen ist in der Literatur nicht beschrieben.

Die Experimentalbefunde legten jedoch die Vermutung nahe, daß sich durch Proton-Addition ein mesomeriestabilisiertes Pyryliumsystem ausbildet:

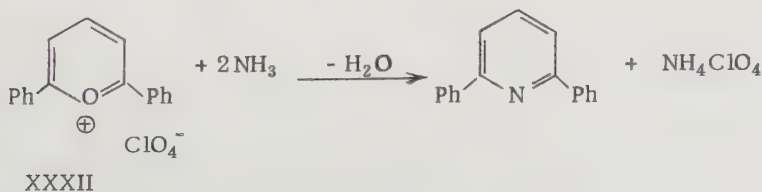


Mit 70proz. Perchlorsäure gelang es, das 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat (XXXII, $\text{X} = \text{ClO}_4^-$) in Form gelber Nadeln vom Schmp. 230° zu isolieren.

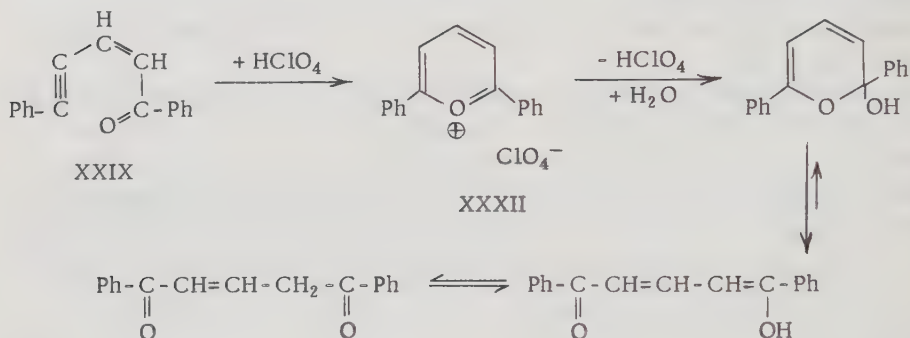
Die Ausbeute beträgt 60,5% d.Th.

Aus 1,5-Diphenylpentadien-(1,3)-on-(5) kann unter diesen Bedingungen das Pyryliumperchlorat (XXXII) nicht gewonnen werden, da in diesem Falle die Schwefelsäure keine dehydrierende Wirkung ausübt, wie gelegentlich bei der Bildung von Pyryliumverbindungen (Lit. 24) beobachtet wurde.

Die Pyrylium-Struktur wurde durch Umsetzung mit Ammoniak in das bekannte 2,6-Diphenylpyridin bewiesen:



Dem 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat liegt eine Pseudobase zugrunde, die einem Hydratationsprodukt des 1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5) entspricht:



J.A. BERSON (Lit. 25) konnte für die Pseudobase der 2,4,6-Triphenylpyrylium-salze zeigen, daß eine Ketten-Struktur bevorzugt ist.

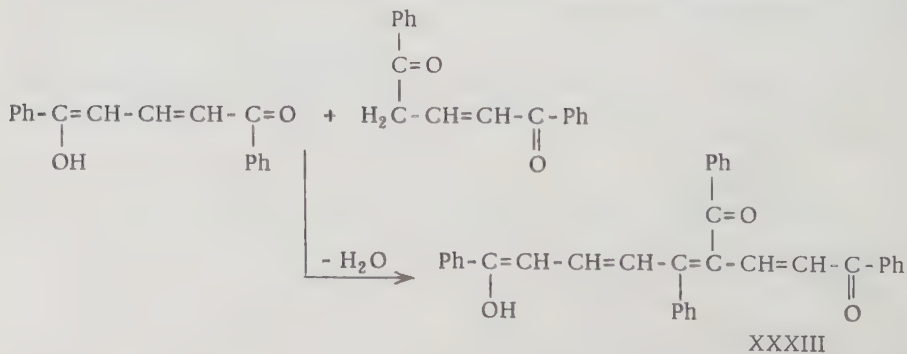
Stabilisiert man das 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat (XXXII) in wäßriger Lösung nicht durch Zusatz von Säure, so erfolgt bereits bei 20° langsam eine Hydrolyse. Die Umwandlung wird durch Zugabe von Natriumbicarbonat wesentlich beschleunigt.

Aus dem Pyryliumsalz (XXXII) entsteht ein orange-rot gefärbtes Produkt (Schmp. 43-48°) uneinheitlicher Zusammensetzung, welches in Pyridin oder Alkohol in eine intensiv rot gefärbte, bei 220° schmelzende, kristallisierte Verbindung (XXXIII) übergeht.

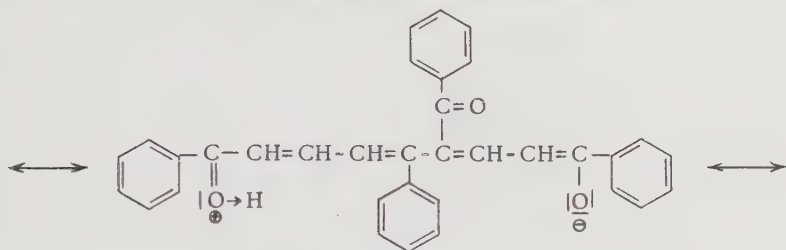
Die ermittelten Kohlenstoff-Wasserstoff-Werte entsprechen einer Summenformel $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_3$ ($M = 482,55$).

In Benzol wurden Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt und ein Mittelwert von 484,26 gefunden.

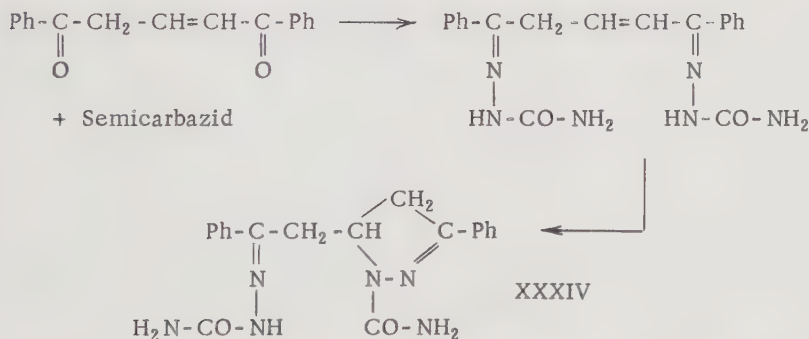
Daraus kann geschlossen werden, daß das Hydrolyse-Folgeprodukt aus zwei Mol der Pseudobase durch Selbstkondensation unter Wasserabspaltung entsteht:



Durch Ausbildung einer Hydroxoniumstruktur kann eine zusätzliche Resonanzstabilisierung erreicht werden, was zur ungewöhnlich tiefroten Farbe der Polyen-Verbindung (XXXIII) mit beiträgt. Jeder im Molekül gebundene Sauerstoff kann sowohl die positive als auch die negative Ladung übernehmen:



Die Ausbeute beträgt 64,2% d.Th. Auch bei Anwesenheit des der Pseudobase vinylogon Dibenzoylmethans (Lit.26) bildet sich dieses bei 220° schmelzende Kondensationsprodukt (XXXIII) aus dem 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat. Versuche in Pyridin-Lösung ergaben neben dem Selbstkondensat (XXXIII) in geringer Menge ein farbloses, kristallisiertes Produkt, dessen Stickstoffgehalt dem Disemicarbazon des 1,5-Diphenyl-penten-(2)-dion-(1,5) entspricht:



Eine Isomerisierung zum entsprechenden Pyrazolin (XXXIV) ist auch hier als Endstufe anzunehmen.

Bemerkung zu den IR-Spektren:

Die flüssigen Substanzen wurden als Filme, die festen als Preßlinge (1 mg Substanz und 150 mg Kaliumbromid) aufgenommen unter Verwendung eines Infrarot-Spektrometers von Perkin-Elmer, Modell 21 (Prisma: Natriumchlorid).

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) E.P.KOHLER u. C.S.DEWEY, Am.Soc. 46, 1270 (1924)
- 2) D.VORLÄNDER u. H.STAUDINGER, A. 345, 218 (1906)
- 3) W.DILTHEY B. 50, 1008 (1917)
- 4) N.ZELINSKY u. M.FELDMANN, B. 22, 3290 (1889)
- 5) C.PAAL, B. 45, 2227 (1912)
- 6) C.HARRIES u. F.GOLLNITZ, A. 330, 233 (1904)
- 7) F.STRAUS, A. 393, 332 (1912)
- 8) F.UHLIG, Ang. Ch. 1954, 435
- 9) J.W.COOK and C.L.HEWETT, Soc. 1934, 365
- 10) R.C.GILMORE Jr., Am.Soc. 73, 1411 (1951)
J.KOO, Am.Soc. 75, 1891 (1953)
- 11) E.C.HORNING et all., Am.Soc. 73, 5826 (1951)
- 12) N.PHALNIKAR et all., J.Univ.Bombay 5. 105, Ref. Z. 1938, I, 61
- 13) W.BAKER et all., Soc. 1934, 1680
- 14) E.CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer Verlag 1952
- 15) G.W.KENNER and M.A.MURRAY, Soc. 1949, 178
- 16) G.W.KENNER and N.R.WILLIAMS, Soc. 1955, 522
- 17) H.McCOMBIE et all., Soc. 1945, 381
- 18) J.WISLICENUS, B. 17, 2179 (1887)
- 19) J.v.BRAUN u. M., A. 468, 290 (1929)
- 20) J.H.DRIESSEN, Diss. Univ. Kiel 1898
- 21) C.F.H.AUEN et all., Org. Synth. Coll. Vol. III, 731 (1955)
- 22) K.BOWDEN et all., Soc. 1946, 51
- 23) E.R.H.JONES et all., Soc. 1950, 236
- 24) W.DILTHEY, J.pr. [2] 95, 108 (1917)
R.WIZINGER, Helv. 39, 1 (1956)
- 25) J.A.BERSON, Am.Soc. 74, 358 (1952)
- 26) F.KRÖHNKE u. K.DICKORE, B. 92, 46 (1959)

I. Darstellung und Reaktionen mit 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3)

1. Darstellung von 1,5-Diphenylpenten-(1)-on-(3)

a) Darstellung von Benzylaceton (II)

In einer Hydrierflasche (500 ml) wird Benzalaceton (100 g, Schmp. 40-42⁰) in frisch destilliertem Tetrahydrofuran (100-200 ml) gelöst und drei Spatelspitzen Raney-Nickel (feucht ca. 20 g) zugegeben. Unter mechanischem Schütteln leitet man bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck eine molare Menge Wasserstoff ein, was etwa 90 Minuten in Anspruch nimmt.

Vom Katalysator wird rasch abgenutscht, mit kleinen Portionen THF gewaschen und das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert.

Das Benzylaceton erhält man bei 112-113⁰/12 Torr als farblose Flüssigkeit in praktisch quantitativer Ausbeute.

b) Darstellung von 1,5-Diphenylpenten-(1)-on-(3) (III)

In einem Erlenmeyer-Weithalskolben (2 Liter) mit mech. Rührer gibt man zu einer 10proz., wäßrigen Natriumhydroxyd-Lösung (50 g in 500 ml) Äthanol (400 ml) und stellt mit Hilfe eines außen angebrachten Bades eine Reaktionstemperatur von 20-25⁰ ein. Zu dieser Alkalilösung wird während fünf Minuten unter Rühren die Hälfte eines Gemisches von Benzylaceton (46.5 g) und Benzaldehyd (33.5 g) getropft. (Der Benzaldehyd muß vorher durch Ausschütteln mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und Destillation gereinigt werden). Nach einer viertel Stunde trägt man die zweite Hälfte des Gemisches während fünfzehn Min. ein und rührt kräftig weitere zwölf Stunden.

Das Kondensationsprodukt (III) fällt meist als schwach gelb gefärbter, kugelförmiger Niederschlag. Sollte die Fällung ausbleiben, wird diese gegen Ende der Reaktionszeit durch Abkühlen der Lösung auf 5-10⁰ bewirkt. Das Benzylbenzalaceton wird scharf abgenutscht und gründlich gewaschen. Erst mit destilliertem Wasser, dazwischen mit stark verdünnter Salzsäure und schließlich wieder mit Wasser, bis das Waschwasser neutral ist.

Das Produkt (III) wird daraufhin zwischen Filterbogen mehrmals abgepreßt und im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Schmp. 51-53⁰.

Ausbeute: 67 g, d.s. 88.5% d.Th.

2. Darstellung von 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3) (IV)

In einem Dreihalskolben (2 Liter, NS 29) mit Rückflußkühler (Chlorcalcium-Rohr), Tropftrichter und KPG-Rührer wird auf Gewichtskonstanz getrocknetes Benzylbenzalaceton (126 g, 0.54 Mol, III) in absolutem Benzol (660 ml) gelöst und absoluter Äther (440 ml) zugegeben. (Jedes Lösungsmittel wird nach der üblichen Absolutierung über Lithiumalanat destilliert).

Mit Hilfe eines Eis-Bades wird die Lösung abgekühlt und unter Ausschluß von Feuchtigkeit so rasch wie möglich unter Rühren eine absolut ätherische Suspension von Lithiumalanat (5.75 g, 0.155 Mol in 150 ml Äther) zugegeben, wobei die Reaktions-Lösung nicht zum Rückflußkochen kommen soll.

Nach zwei Minuten läßt man eine gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung (11 ml) vorsichtig zutropfen und rührt weitere zwanzig Minuten bei Zimmertemperatur um die Hydrolyse zu vervollständigen. Nun wird abgesaugt und der anorganische Niederschlag dreimal in heißem Benzol digeriert.

Die gesammelten Filtrate werden mit Wasser neutral gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet.

Das Lösungsmittel-Gemisch wird auf dem Dampfbad abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Man verwendet zweckmäßig einen Rundkolben (NS 29) mit Claisen-Aufsatz und Makrovorstoß und isoliert mit Asbestschnur, da bei zu langer oder übermäßiger Erhitzung durch Pyrolyse entstandene Verunreinigungen mit überdestilliert werden, welche eine Kristallisation unterbinden. Das Diphenylpentenol (IV) geht bei $152-154^{\circ}/10^{-3}$ Torr über und wird beim Anreiben fest, Schmp. $45-50^{\circ}$.

Aus Ligroin erhält man farblose Nadeln, die bei $53-53.5^{\circ}$ schmelzen.

Ausbeute: 110.5 g, d.s. 89% d. Th.

Eine längere Aufbewahrung ist unter Stickstoff und Lichtausschluß zu empfehlen. Bemerkenswert ist das Verhalten dieses ungesättigten, sekundären Alkohols in konzentrierter Schwefelsäure. Dabei geht ein geringer Teil des Pentenols unter intensiver Rotfärbung in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser tritt sofort Entfärbung ein. Durch Extraktion wurde eine viskose Masse isoliert, die dem später beschriebenen, an der Luft oxydierten 1,5-Diphenylpentadien-(1,3) gleich. Der größere, in konzentrierter Schwefelsäure ungelöste Anteil hatte einen Schmelzpunkt von $110-127^{\circ}$.

$C_{17}H_{18}O$ (238.31)

Einwaage 4.574 mg CO_2 14.34 H_2O 3.19

gefunden	C	85.56%	H	7.80%
----------	---	--------	---	-------

berechnet	C	85.67%	H	7.61%
-----------	---	--------	---	-------

3. Darstellung und Eigenschaften von 1,5-Diphenylpentadien-(1,3)

a) Dehydratisierung von 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3)

Das durch Hochvakuumdestillation gereinigte 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3) (IV) wird mit zehn Gewichtsprozent Kaliumbisulfat in einer Destillationsapparatur unter Wasserstrahlvakuum mit Hilfe eines Metallbades langsam erhitzt. Die bei $201-203^{\circ}/12$ Torr übergehende Hauptfraktion ist ein schwach gelbes, viskoses Öl, aus dem im Kühlschrank im Laufe eines Tages das Dien in farblosen Kristallen sich abscheidet.

Der verbliebene, flüssige Anteil wird abgesaugt und nochmals mit fünf Gewichtsprozent Kaliumbisulfat wie oben fraktioniert.

Man impft das Destillat mit einigen Kristallen aus der ersten Kristallisation und läßt (zweckmäßig immer unter Stickstoff) mindestens noch einen Tag im Kühlschrank stehen. Es bilden sich lange, farblose Spieße von beträchtlicher Länge (3-4 cm).

Die scharf abgenutzten Kristalle werden mit kleinen Portionen in Trockeneis-Mischung gekühltem, leichtflüchtigem Petroläther gewaschen. Die Ausbeute beträgt 35% d.Th. Der Schmelzpunkt liegt meist bei 33-35°, nach besonders sorgfältigem Kristallisieren bei 36-37°.

Bei 140-170° Reaktionstemperatur wird mit Kaliumbisulfat kein Wasser unter reduziertem Druck abgespalten, wie zwecks Verminderung des anfallenden, harzigen Rückstandes festgestellt worden war.

Das 1,5-Diphenylpentadien-(1,3)(V) wird in braunen Schliff-Flaschen unter Stickstoff aufbewahrt, um einen leicht erfolgenden oxydativen Angriff und Polymerisation zu vermeiden.

Aus leicht flüchtigem Petroläther kann durch langsames Abkühlen auf minus 78° umkristallisiert werden.

Das 1,5-Diphenylpentadien-(1,3)(V) ist in organischen Lösungsmitteln allgemein gut löslich.

CH-Analyse:

$C_{17}H_{16}$ (220.3)

Einwaage 4.601 mg CO_2 15.52 mg H_2O 2.95 mg

gefunden C 92.05% H 7.17%

berechnet C 92.68% H 7.32%

b) Prüfung auf aciden Wasserstoff mit Methylmagnesiumjodid

In einer absoluten Lösung von Xylol wurden in der üblichen Weise 1,5-Diphenylpentadien-(1,3) (0.22g, 0.001 Mol, V) und frisch bereitetes Methylmagnesiumjodid bei Zimmertemperatur vereinigt. Das Volummeter zeigte keine Methan-Entwicklung an. Nun wurde langsam mit Hilfe eines Glycerinbades auf 110° erhitzt und nach einer halben Stunde das Bad wieder entfernt. Als die Xylollösung ihre ursprüngliche Temperatur angenommen hatte, war keine Volumenänderung festzustellen.

c) Versuch zur Bildung eines Alkalisalzes

1,5-Diphenylpentadien-(1,3) wurde in einer absolut äthanolischen Lösung von Natriumäthylat gelöst und in kleinen Portionen Äther zugegeben, bis eine Trübung entstand. Nach mehrstündigem Stehen im Kühlfach (minus 4°), hatte sich ein Niederschlag gebildet, der lediglich aus Natriumäthylat bestand, wie eine

Ätherextraktion der angesäuerten Lösung ergab. Eine Blindprobe führte zum gleichen Ergebnis.

Lösungsversuch in wäßrigem Kaliumhydroxyd

In einer Lösung von Kaliumhydroxyd (2 g) in Wasser (50 ml) wurde reines 1, 5-Diphenylpentadien-(1, 3) (1 g) suspendiert und auf dem Wasserbad erhitzt.

Das Dien bildete auch nach halbstündigem Erhitzen in Tröpfchenform eine zweite, obere Phase, die starke Adhäsion an der Gefäßwand zeigte. Eine merkliche Färbung der wäßrigen Schicht war nicht eingetreten.

Nach eintägigem Stehen im Kühlschrank unter Stickstoff wurde das eingesetzte Dien abfiltriert und ergab den ursprünglichen Schmelzpunkt.

d) Konstitutionsbeweise

α) Hydrierung des 1, 5-Diphenylpentadien-(1, 3)

Das Dien (V) wurde in Tetrahydrofuran (1.1 g, 0.005 Mol, in 25 ml) in einer Schüttelbirne (100 ml) gelöst. Unter der katalytischen Wirkung von Raney-Nickel nahm die Verbindung glatt die berechnete Menge Wasserstoff (0.01 Mol) auf. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde 1, 5-Diphenylpentan isoliert.

β) Dien-Synthese mit Maleinsäure-Anhydrid

Auf dem Wasserbad wurde eine Mischung von Diphenylpentadien-(1, 3) (V) mit einer molaren Menge Maleinsäure-Anhydrid unter Rühren mit einem Glasstab in einem Erlenmeyer-Kolben verschmolzen und nach 15 Minuten vom Bad genommen.

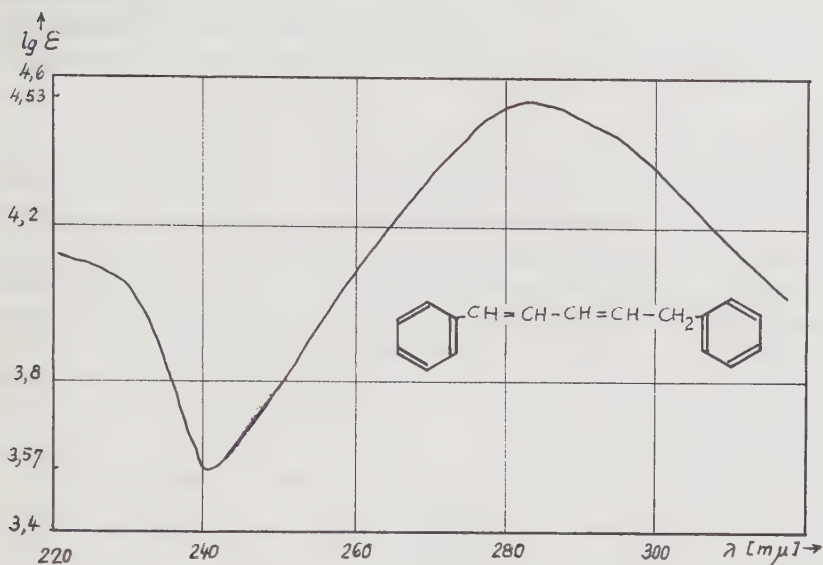
Das unter intensiver Gelbfärbung entstandene, viskose Öl wurde in heißem Ligroin gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte farbloses 3-Phenyl-6-benzyl-cyclohexen-1, 2-dicarbonsäure-Anhydrid (VII) vom Schmp. 132-132.5° in praktisch quantitativer Ausbeute.

$C_{21}H_{18}O_3$ (318.35)

Einwaage	4.443	CO ₂	12.92	H ₂ O	2.55
	4.495		13.11		2.28 mg
gefunden	C	79.36	H	6.42%	
	C	79.58	H	5.68%	
berechnet	C	79.22	H	5.70%	

Lage der UV-Absorptionsbanden der zum Strukturvergleich dienenden Verbindungen:

1-Phenylbutadien-1, 3 in Äthanol $\lambda = 240$ (Min.) und 280 (Max.) Styrol in Äthanol $\lambda = 245$ m μ (Maximum).



4. Cyclodehydratisierung von 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3)

In einem Rundkolben (100 ml, NS 14.5) wird 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3) (35 g) mit Polyphosphorsäure (7 g, Phosphorpentoxydgehalt 80-85%, Lit. 8) bei Zimmertemperatur angeteigt, wobei vorübergehend Violettfärbung und Erwärmung auftritt. Nun versieht man den Reaktionskolben mit einer Destillationsbrücke, evakuiert bis 12 Torr und erhitzt langsam mit Hilfe eines Metallbades vorerst bis 170° Badtemperatur insgesamt eine halbe Stunde.

Hierauf wird die Metallbadtemperatur gesteigert und nach Wechseln der Vorlage (der Vorlauf enthält das abgespaltene Wasser) die Hauptfraktion bei 189-192°/12 Torr aufgefangen, die als gelbstichiges Öl mit blau-violetter Fluoreszenz übergeht.

Gegen Ende geht ein etwas stärker gefärbtes Destillat über, aus dem sich im Kühler bereits farblose Kristalle abscheiden. Die Metallbadtemperatur wird schließlich bis 250° erhöht, weil der dunkelgrün gefärbte, harzige Rückstand die feste Verbindung (VIII) merklich zurückhält.

Aus der Hauptfraktion kristallisiert der größte Teil der unbekannten Verbindung durch Anreiben rasch aus, doch erhält man eine Nachfällung durch eintägiges Einstellen in den Kühlschrank.

Ausbeute: 6.5-8.6 g, d.s. 20-25% d.Th., Schmp. 121° (VIII), 9.8-11.8 g, d.s. 33-38% d.Th. violett fluoreszierendes Öl.

Vom verbleibenden Öl wird scharf abgenutscht und aus wenig Eisessig umkristallisiert. Es bilden sich farblose, stark lichtbrechende Nadeln, die unter Sublimation (ab 95°) bei 120.5-121° scharf schmelzen, im zugeschmolzenen Röhrchen bei 115-115.5°.

Eine Reinigung kann auch durch Sublimation unter Vakuum bei 100-110°/12 Torr vorgenommen werden.

Die flüssige Phase wird durch fünfzigmaliges Ausschütteln mit kleinen Portionen konz. Schwefelsäure in Petroläther in der gleichen Weise gereinigt, wie bei der Dehydratisierung von Dibenzylaceton mit PPA angegeben.

Nach wiederholter Destillation unter Wasserstrahlvakuum wird bei 178°/13 Torr ein farbloses Öl (ca. 10 Gewichtsprozent) erhalten, dessen IR-Spektrum mit dem aus Dibenzylaceton dargestellten Kohlenwasserstoff (XII) identisch ist.

Analysenergebnisse

$C_{17}H_{16}$ (220.3)

Einwaage 4.412 mg CO_2 14.99 mg H_2O 2.96 mg Verbindung VIII,

gefunden C 92.72% H 7.51%

berechnet C 92.68% H 7.32%

Molekulargewichtsbestimmung von VIII: $K = 36.3$ $t = 16.4^\circ$

Einwaage Verbindung VIII 1.394 mg Campher 15.043 mg

gefunden $M = 205$.

$C_{17}H_{16}$ (220.3)

Einwaage 4.589 mg CO_2 15.562 mg H_2O 3.100 mg Verbindung XII

gefunden C 92.54% H 7.56%

berechnet C 92.68% H 7.32%

II. Konstitutionsermittlung zur Cyclodehydratisierung von 1,5-Diphenylpenten-(1)-ol-(3) (IV) mit Polyphosphorsäure. Weitere Synthesen in der Diphenylpentanreihe.

1. Dehydrierungsversuche mit $C_{17}H_{16}$ (VIII), Schmp. 121°

a) Methode mit Schwefel

In einem Rundkolben mit Rückflußkühler und Ableitungsrohr wurde ein gut verriebenes Gemisch der organischen Verbindung und äquivalenten Menge Schwefel mit Hilfe eines Metallbades zwei Stunden auf 200-220° und anschließend noch eine Stunde auf 270° erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin unter Wasserstrahlvakuum bei 200-270° (Badtemperatur) destilliert.

Eine weitere Reinigung wurde mittels Kristallisation aus Eisessig versucht.

b) Methode mit Selendioxyd

Der Kohlenwasserstoff wurde in der fünffachen Menge Acetanhydrid gelöst und mit einem 10proz. Überschuß von Selendioxyd versetzt. Nach dreistündigem Kochen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert und der Rückstand mit der zwanzigfachen Menge Wasser verdünnt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Benzolextraktion und Fraktionierung bzw. Kristallisation aus Essigsäure.

c) Methode mit Selen

Ein äquivalentes Gemisch des Kohlenwasserstoffes und Selen wurde analog der Schwefelmethode jedoch auf 300-310° sechzehn Stunden und auf 330-340° vierzehn Stunden erhitzt und anschließend unter Wasserstrahlvakuum destilliert.

Zur Reinigung des Destillats eignete sich Eisessig.

Bei allen Versuchen mit Verbindung VIII konnte lediglich das Ausgangsmaterial isoliert werden (Mengenangabe in Klammer).

Ansatz a) 1.10 g (0.40); b) 2.00 g (1.85); c) 2.00 g (1.00).

2. Synthese von 2, 3-6, 7-Dibenzo-bicyclo-[3, 3, 1]-nonadien-(2, 6)

a) Darstellung des 4, 8-Diketons (X)

2, 4-Diphenylglutarsäure (5, 68 g, 0.02 Mol, aus Benzylcyanid und Methylenjodid hergestellt) wird auf dem Dampfbad in konz. Schwefelsäure (20 ml) unter Rühren gelöst und insgesamt 30 Min. bei 85° gehalten.

Das auf 0° abgekühlte, rot gefärbte Reaktionsgemisch tropft man hierauf langsam zu Eiswasser (200 g) unter Rühren und sammelt das ausgefallene, farblose Produkt auf einer Nutsche. Nach mehrmaligem Waschen mit dest. Wasser wird der Niederschlag in Äther oder besser Benzol gelöst und gründlich mit 3proz. Natriumhydroxydlösung ausgeschüttelt. Die neutral gewaschene Lösung kann mit Natriumsulfat getrocknet werden und das Lösungsmittel abdestilliert.

Mit verdünntem Alkohol wird das als Rückstand verbleibende 2, 3-6, 7-Dibenzo-bicyclo-4, 8-diketo-nonadien-(2, 6) (X) umkristallisiert. Farblose Kristalle, die bei 149-150° schmelzen.

Ausbeute 4.6 g d.s. 86.5% d.Th.

Die Cyclisierung kann auch mit der 10fachen Menge PPA (85proz.) durch dreistündiges Erhitzen bei 110° erreicht werden. Dabei wird aber nur ein geringer Teil der Diphenylglutarsäure dehydratisiert, was die schlechte Löslichkeit in PPA mit bedingt. Bei längerem Erhitzen leidet die Reinheit des entstehenden Diketons beträchtlich.

CH-Analyse:

$C_{17}H_{12}O_2$ (248.27)

Einwaage 2.792 CO_2 8.390 H_2O 1.220 mg

gefunden C 82.00% H 4.89%

berechnet C 82.24% H 4.87%

Dioxim von Verbindung X.

Das Diketon (1 g) wird mit Hydroxylaminchlorhydrat (2 g) und pulv. Kaliumhydroxyd (8 g) zwei Stunden unter Rückfluß gekocht, das Volumen mit Wasser auf 250 ml erweitert und mit Salzsäure angesäuert. Das quantitativ gebildete Dioxim wird aus Äthanol umkristallisiert. Farbl. Krist., Schmp. 262°.

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ (278.30)

Einwaage 2.982 mg N_2 0.271 ccm 24°/720 Torr,

gefunden N 9.89%

berechnet N 10.07%

b) Wolff-Kishner Reduktion

Das 2, 3-6, 7-Dibenzo-bicyclo-[3, 3, 1]-4, 8-diketo-2, 6-nonadien (2.48 g, 0.01 Mol) wird in einem Rundkolben mit Methanol (25 ml) erwärmt und mit Hydrazinhydrat (4 ml, 85proz.) versetzt. Nach Zugabe von Natriummethylatlösung (1, 5 g Natrium in 20 ml Methanol) kocht man eine Stunde unter Rückfluß und gießt hierauf das gelb gefärbte Reaktionsgemisch in ein Bombenrohr, welches zugeschmolzen wird.

Im Bombenofen wird 18 Stunden auf 210-225° erhitzt, wobei immer noch ein Teil des Hydrazons ungespalten bleibt. Von diesem filtriert man die erkaltete Lösung ab und entfernt das Lösungsmittel durch Destillation. Der Rückstand wird mit dest. Wasser (50 ml) aufgenommen und der unlösliche Anteil auf einer Nutsche gesammelt und mehrmals mit Wasser gewaschen und hierauf getrocknet.

Der rohe Kohlenwasserstoff (1.75 g) ist mit etwas Ausgangsprodukt verunreinigt, welches in verdünntem Äthanol besser löslich ist und auf diese Weise abgetrennt werden kann. Das 2, 3-6, 7-Dibenzo-bicyclo-[3, 3, 1]-nonadien-(2, 6) (XI) kristallisiert aus Alkohol in Form farbloser Nadeln, Schmp. 78-79°, mit Sublimationsneigung. Ausbeute 1.25 g, d.s. 56.6% d.Th.

$C_{17}H_{16}$ (220.3)

Einwaage 3.278 CO_2 11.100 H_2O 2.210 mg

gefunden C 92.41% H 7.54%

berechnet C 92.68% H 7.32%

Die Methode von Huang-Minlon in Diäthylenglykol führt nur in sehr geringer Ausbeute zum Kohlenwasserstoff, da wegen der erschwerten Stickstoffabspaltung hauptsächlich ein 8.07proz. Stickstoff enthaltendes, gelbes Reaktionsgemisch gebildet wird. Zum Ansatz gelangte eine Mischung von Diketon (2.25 g), gep. Natriumhydroxyd (2.25 g) Hydrazinhydrat (2.25 ml) und Diäthylenglykol (40 ml). Sechs Stunden wurde auf 125° erhitzt, bis 200° überdestilliert und vierzehn Stunden auf 200-210° zur Spaltung weiter erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte in der gewohnten Weise.

3. Kondensationsversuche mit 1,5-Diphenylpentanon-(3)

a) Versuche mit Polyphosphorsäure

Durch Hydrierung von Dibenzalaceton mit Raney-Nickel in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur wird in praktisch quantitativer Ausbeute 1,5-Diphenylpentanon-(3) hergestellt, welches man durch Fraktionieren bei 209°/12 Torr isoliert.

Für die beabsichtigte Cyclodehydratisierung waren die Reaktionszeiten in Vorversuchen nacheinander verlängert (0.5-14 Std.) und das Verhältnis der Reaktionspartner variiert (20-50 Gewichtsprozent) worden.

Eine durchgreifende Veränderung des Ketons erfolgte erst unter verschärften Reaktionsbedingungen:

Zur Wasserabspaltung wird ein Gemisch von 1,5-Diphenylpentanon-(3) und 85proz. Polyphosphorsäure (Verhältnis 2 : 1) unter Rühren auf ca. 220° (Metallbadtemperatur) 14 Stunden erhitzt. Bei der nachfolgenden Destillation erhält man bei 180 bis 188°/12 Torr ein farbloses Rohprodukt in etwa 85proz. Ausbeute, welches eine essigsäure Kaliumpermanganat-Lösung bei Zimmertemperatur stark entfärbt.

Zur Reinigung wird das mit der 6fachen Menge Petroläther (Sdp. 60-80°) verdünnte Destillat mit kleinen Portionen konzentrierter Schwefelsäure fünfzehn bis zwanzig Mal ausgeschüttelt, bis jedenfalls keine Färbung der Schwefelsäure mehr auftritt.

Die hierauf mit Wasser, dann verdünnter Natriumbicarbonat-Lösung und wieder mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschene Petrolätherphase trocknet man mit Calciumchlorid und destilliert das Lösungsmittel ab.

Das Dehydratisierungsprodukt (XII) siedet bei 174-176°/12 Torr als farblose Flüssigkeit, welche bei Zimmertemperatur etwas viskos ist.

Aus 30 g Keton wurden 19.65 g Kohlenwasserstoff gewonnen, das sind 71% d.Th.

Bei den Vorversuchen unter milderer Reaktionsbedingungen war nur ein geringer Teil des 1,5-Diphenylpentanon-(3) dehydratisiert und bei der Destillation als Vorlauf erhalten worden.

CH-Analyse:

$C_{17}H_{16}$ (220.3)

Einwaage 2.990 mg CO_2 10.120 mg H_2O 1.960 mg

gefunden C 92.36% H 7.33%

berechnet C 92.68% H 7.32%

b) Versuche mit konzentrierter Schwefelsäure

1,5-Diphenylpentanon-(3) (5 g) wurde mit konz. Schwefelsäure (10 ml) kräftig geschüttelt, wobei eine leichte Erwärmung auftrat.

Nach sieben Tagen (und nach zehn Wochen) erfolgte die Aufarbeitung durch Eingießen in Eiswasser (50 ml), Ausäthern, Neutralisieren, Trocknen und Destillieren unter Wasserstrahlvakuum.

Der isolierte Vorlauf glich dem mit Polyphosphorsäure erhaltenen Dehydratisierungsprodukt. Die Reinigung erfolgte wie oben durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure in Petroläther.

c) Versuche nach Friedel-Crafts mit Dibenzylacetondichlorid

Darstellung von 1,5-Diphenyl-3,3-dichlorpentan (XIII).

In einem Dreihalskolben (250 ml) mit Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührer wird Phosphorpentachlorid (47.5 g, 10proz. Überschuß) vorgelegt und unter Ausschluß von Feuchtigkeit 1,5-Diphenylpentanon-(3) (66.7 g, 0.35 Mol) bei 0° unter Rühren langsam zugetropft. Nach zwei Stunden entfernt man das Kühlbad und läßt über Nacht stehen.

Das Reaktionsgemisch wird in das fünffache Volumen Eiswasser geschüttet und die untere Phase abgetrennt. Den wäßrigen Teil extrahiert man mit Äther. Das Reaktionsprodukt wird mit den Ätherextrakten vereinigt, dreimal mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther auf dem Dampfbad abdestilliert. Der Rückstand wird durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Der Hauptteil geht konstant bei $160^{\circ}/10^{-2}$ Torr über und stellt ein Gemisch dar von 1,5-Diphenyl-3,3-dichlorpentan (XIII) und 1,5-Diphenyl-3-chlorpentan-(2) (XIV), das sich durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der Dichlor-Verbdg. (XIII) bildet.

Ausbeute: 60 g.

Einwirkung von Aluminiumchlorid

In einer gleichartigen Apparatur wurde das nach vorstehender Methode hergestellte Dibenzylacetondichlorid (20 g) in frisch destilliertem, trockenem Schwefelkohlenstoff (200 ml) gelöst und mit Hilfe einer Eis-Kochsalzmischung auf 0° abgekühlt und unter Rühren wasserfreies Aluminiumchlorid (21 g) in kleinen Portionen

zugegeben. Nach sechzehn Stunden Stehen im Kühlfach (minus 4°) erfolgte die Aufarbeitung durch Eintragen des intensiv rot gefärbten Reaktionsproduktes in Eiswasser (350 ml), Schütteln mit konzentrierter Salzsäure (30 ml), Abtrennen, Neutralisieren, Trocknen, Abdestillieren des Lösungsmittels und Fraktionieren des Rückstandes (15 g).

Nach wiederholter Destillation wurde eine farblose Flüssigkeit bei 190-200°/12 Torr erhalten.

Einwirkung von Aluminiumbromid

Zum Ansatz kamen wieder 20 g Dibenzylacetonchlorid, jedoch mit nur einer Spatelspitze wasserfreiem Aluminiumbromid und einer Spur rotem Phosphor. Der Versuch wurde sonst wie der vorangegangene durchgeführt. Es resultierte ein farbloses Destillat (14 g) aus dem ebenfalls rot gefärbten Reaktionsprodukt bei 200-210°/12 Torr, welches wie das obige bei einer wiederholten Vakuumdestillation keinen konstanten Siedepunkt hatte.

4. Dehydrierung von C₁₇H₁₆ (XII), Sdp. 174-176°/12 Torr

Nach der bereits beschriebenen Methode mit Selen wurde das aus 1,5-Diphenylpentanon-(3) und Polyphosphorsäure gewonnene Dehydratisierungsprodukt in einer Ausbeute von 18% zu 1,2-Benzofluoren (0.36 g) dehydriert, welches aus Eisessig bei 185° schmilzt.

5. Cyclisierung von 3-β-Phenyläthyliden

Eine Mischung von Phenyläthyliden (12 g, Lit. 9) und Polyphosphorsäure (2,4 g, 85proz.) wird langsam mit Hilfe eines Metallbades unter Wasserstrahlvakuum erhitzt, wobei die Hauptfraktion bei 176-177°/13 Torr übergeht.

Das IR-Spektrum des nochmal destillierten, farblosen Öles ist vom Ausgangsprodukt verschieden, jedoch gleicht es dem auf Seite 36 und 39 beschriebenen Dehydratisierungsprodukt, sowie dem mit Aluminiumchlorid erhaltenen Alkylierungsprodukt (Lit. 9).

Ausbeute: 11 g, d.s. 92% d.Th.

6. Ringschlußversuche ausgehend von 3,3-Diphenylglutarsäure

a) Darstellung von 3,3-Diphenylglutarsäure

In einem Dreihalskolben (2 Liter, NS 29), versehen mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit vorher in Xylol "pulverisiertes" Natrium (21 g) in absolutem Benzol (400 ml) suspendiert und unter lebhaftem Rühren frisch destillierter Malonsäurediäthylester (228 g, 33% Überschuß) während einer halben Stunde zugetropft. Es bildet sich eine Gallerte, die sich gerade noch rühren läßt.

Nach zwei Stunden Rückflußkochen tropft man langsam ohne Wärmezufuhr frisch destilliertes, aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff mit Aluminiumchlorid hergestelltes Benzophenondichlorid (96 g) zu und rührt weitere eineinhalb Stunden bei Siedetemperatur.

Die abgekühlte Reaktionslösung gießt man unter Stickstoff in einen Autoklaven (1 Liter) und erhitzt zehn Stunden auf 150°.

Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die dunkelgrün gefärbte, schlammige Reaktionsmasse in das gleiche Volumen Wasser gekippt und mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Benzolschicht abtrennen, mit wenig Benzol die wäßrige Phase extrahieren, Benzolextrakte mit Wasser waschen und das Lösungsmittel abdestillieren. Der Rückstand ist ein Gemisch, das den überschüssigen Malonester, etwas Benzophenondichlorid und Diphenylpropan-tetracarbonsäureester (XV) enthält.

Der 2, 2-Diphenylpropan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäureester siedet unter Zersetzung bei 200°/1 Torr, weshalb von einer Isolierung durch fraktionierte Destillation für die folgende Verseifung und Decarboxylierung abzuraten ist.

Aus dem oben erhaltenen Reaktionsgemisch wird der überschüssige Malonester zweckmäßig unter Wasserstrahlvakuum bei 90° abdestilliert und das als dunkle Schmiere verbleibende Rohprodukt in einem Rundkolben (1 Liter) mit Rückflußkühler mit halbkonzentrierter Salzsäure (dreimal je 500 ml) insgesamt sechzig Stunden gekocht, wobei man jeweils nach der vierzigsten und fünfzigsten Stunde die überstehende salzsaure Lösung noch heiß durch ein Faltenfilter laufen läßt und den Rückstand erneut mit Salzsäure versetzt.

Während fünf Stunden ist der größte Teil der in den abdekantierten Fraktionen enthaltenen Diphenylglutarsäure (XVI) im Kühlschrank auskristallisiert. Der verbliebene, inzwischen fester gewordene, nahezu schwarze Rückstand wird bei Zimmertemperatur mit wenig Benzol verrührt und die in Lösung gegangenen, größten Verunreinigungen scharf abgesaugt.

Die gesammelten Fraktionen an roher 3, 3-Diphenylglutarsäure (XVI) können bequem über das in Wasser lösliche Dinatriumsalz durch Kochen mit wenig Aktivkohle und Fällen der filtrierten, alkalischen Lösung mit stark verdünnter Salzsäure gereinigt werden.

Farblose Nadeln vom Schmp. 169-170°.

Ausbeute 52.5 g, d.s. 41% der Theorie, bezogen auf Benzophenondichlorid.

CH-Analyse

$C_{17}H_{16}O_4$ (284.3)

Einwaage 4.778 mg CO_2 12.65 H_2O 2.48

gefunden	C	72.10%	H	5.80%
berechnet	C	71.82%	H	5.67%

b) Kondensationsversuche mit 3,3-Diphenylglutarsäure

α) Zinkchloridschmelze

Es wurde eine Cyclisierung mit der dreifachen Gewichtsmenge Zinkchlorid, bezogen auf 3,3-Diphenylglutarsäure (5g), durch Erhitzen des feingepulverten Gemisches auf 180° (Metallbad) unter Rühren versucht.

Das in der Hitze dunkel gewordene Schmelzprodukt wurde nach dem Abkühlen in einer Reibschale pulverisiert, erst mit Wasser, dann Natriumcarbonat-Lösung mehrmals geschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen.

Es verblieb ein dunkelbraun gefärbter, unlöslicher Anteil, der mit Äther mehrmals ausgeschüttelt wurde.

Nach dem Abdampfen des Äthers war kein Rückstand verblieben.

β) Wasserabspaltungsversuche mit Schwefelsäure oder PPA

Die aus Benzophenondichlorid und zwei Mol Malonsäureester gewonnene Diphenylglutarsäure wurde durch Eintragen in konz. Schwefelsäure bzw. Polyphosphorsäure einer Wasserabspaltung unterworfen, wobei ein identisches, in Alkali lösliches Reaktionsprodukt mit geringerem Sauerstoffgehalt resultierte in Form farbloser Kristalle, welche ab 70° in eine bei 145-147° schmelzende Modifikation umgewandelt werden.

Die Ausbeuten hängen stark von der Reaktionszeit und -temperatur ab. Die Isolierung war durch Eintragen in Eiswasser erfolgt.

Die Ansätze beziehen sich pro Gramm Diphenylglutarsäure.

H ₂ SO ₄ konz. (ml)	PPA 85proz. (g)	Zeit	Temp. (°C)	Ausb. (%)
5	-	2 Min.	80	20
5	-	1 Std.	80	12
5	-	14 Std.	100	5
-	10	1 Std.	60	-
-	10	14 Std.	100	4
-	10	10 Tage	60	58

Bei den Versuchen mit Schwefelsäure verblieb die Hauptmenge des Materials nach dem Eintragen in die zehn- bis funfzehnfache Menge Eiswasser in Lösung und konnte weder mit Äther oder Chloroform extrahiert noch durch Wasserdampfdestillation der 70proz., schwefelsauren Lösung abgetrennt werden.

CH-Analysen:

Schwefelsäureumsetzung E 3.133		CO ₂ 8.670	H ₂ O 1.530 mg
gefunden		C 75.52	H 5.46%
PPA-Umsetzung Einwaage 3.988 mg		CO ₂ 11.074	H ₂ O 1.930
gefunden		C 75.78	H 5.41%
Diphenylglutarsäure berechnet		C 71.82	H 5.67%
- H ₂ O	"	C 76.67	H 5.30%
- 2 H ₂ O	"	C 82.24	H 4.87%

Stickstoff-Analysen des Dinitrophenylhydrazons aus schwefelsr., alkohol. Lösung: Schmp 214⁰, rote Krist., höher schmelzende Modifikation Einwaage 3.194 mg N₂ 0.329 ccm 24⁰/735 mm gef. 11.45% Schmp. 180-185⁰, orange-rote Krist. nied. schm. Modif. Einwaage 3.899 mg N₂ 0.423 ccm 23⁰/718 mm gef. 11.82%

C₂₃H₁₈O₆N₄ (Dinitrophenylhydrazon Ketosre) ber. 12.55%.

c) Acylierungsversuche über Dicarbonsäuredichlorid

α) Darstellung von 3,3-Diphenylglutarsäuredichlorid (XVII) mit Phosphorpentachlorid

In einem Rundkolben (100 ml, NS 14.5) mit Anschütz, Rückflußkühler (Chlorcalcium-Rohr) und Magnetprüher wird 3,3-Diphenylglutarsäure (2,84 g, 0.01 Mol, XVI) in Phosphoroxychlorid (6 ml) auf 0⁰ gekühlt und unter Röhren und Feuchtigkeitsausschluß Phosphorpentachlorid (4.4 g 0.021 Mol) in kleinen Portionen zugeben.

Erst läßt man langsam auf Zimmertemperatur erwärmen und löst dann den verbliebenen, geringen Rest bei 40⁰. Das als Lösungsmittel verwendete und bei der Chlorsubstitution gebildete Phosphoroxychlorid wird unter Vakuum abdestilliert. Das Diphenylglutarsäuredichlorid (XVII) bleibt als leicht gelb gefärbte, viskose Masse zurück und wurde in dieser Form für die zwei nachfolgend beschriebenen Versuche nach Friedel-Crafts umgesetzt.

β) Einwirkung von Eisen-III-chlorid

Zu dem aus Diphenylglutarsäure (2.84 g) gewonnenen Dichlorid (XVII) wurde bei 40⁰ eine Spur wasserfreies Eisen-III-chlorid zugefügt und ein Vakuum von 12 Torr angelegt.

Bei Steigerung der Temperatur trat ab 70⁰ eine fortschreitende Zersetzung ein, so daß keine Destillation erfolgte.

γ) Einwirkung von Aluminiumchlorid

Diesmal war das in gleicher Menge hergestellte Dichlorid (XVII) nach dem Abziehen des Phosphoroxychlorids in trockenem Schwefelkohlenstoff (10 ml) aufgenommen und bei 0° mit wasserfreiem Aluminiumchlorid (4 g) in kleinen Portionen unter magn. Rühren versetzt worden. Nachdem das Reaktionsgemisch sieben Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, erfolgte die Aufarbeitung in üblicher Weise.

Es verblieb lediglich ein dunkel gefärbtes Zersetzungsprodukt.

δ) Darstellung von 3,3-Diphenylglutarsäuredichlorid (XVII) mit Thionylchlorid und Einwirkung von Aluminiumchlorid

In einem Rundkolben (25 ml, NS 14.5) mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr, sowie Magnetrührer wird mit Hilfe eines Glycerinbades (50-60°) 3,3-Diphenylglutarsäure (1,1 g, XVI) und überschüssiges, frisch destilliertes Thionylchlorid (2 ml) unter Rühren während drei Stunden zur Reaktion gebracht. Nach Abzug des gebildeten Schwefeldioxyds, Chlorwasserstoffs und überschüssigen Thionylchlorids, wird das als Rückstand verbliebene rohe Dichlorid mit trockenem Schwefelkohlenstoff (15 ml) aufgenommen und bei Zimmertemperatur in kleinen Portionen Aluminiumchlorid (1.5 g) zugegeben. Dabei setzt sofort eine starke Chlorwasserstoff-Entwicklung ein. Nach einigen Stunden wird noch kurz auf dem Wasserbad erwärmt und wie üblich aufgearbeitet, wobei sich Benzol zum Extrahieren eignet.

Als Reaktionsprodukt resultierte (auch ein zweites Mal) eine rosa gefärbte, amorphe, sehr voluminöse Masse (0.21 g), die aus Aceton-Methanol bei 160-170° schmilzt.

Eine Elementaranalyse auf Schwefel verlief negativ.

Bei Zimmertemperatur ist das Produkt in Methanol, Äther, Petroläther schwer löslich, dagegen leicht in Benzol, Tetrahydrofuran, Aceton und Eisessig.

d) Darstellung des Dimethylesters der 3,3-Diphenylglutarsäure

Eine Lösung von 3,3-Diphenylglutarsäure (28.4 g, 0.1 Mol) in Äthylenchlorid (250 ml) und Methanol (19.2 g, 0.6 Mol), sowie konz. Schwefelsäure (2.5 ml) wird über Nacht unter Rückfluß gekocht.

Nachdem unter reduziertem Druck der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert ist, gießt man den Rückstand in das doppelte Volumen Wasser, trennt die Esterphase ab und extrahiert die wäßrige Schicht mehrmals mit Äther. Der vereinigte, in Äther aufgenommene Dimethylester (XVIII) wird mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen, anschließend mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand unter Hochvakuum fraktioniert.

Der 3,3-Diphenylglutarsäuredimethylester (XVIII) siedet bei $170-171^{\circ}/10^{-3}$ Torr als stark viskoses, farbloses Öl, welches beim Anreiben bei Zimmertemperatur erstarrt und bei $38-39^{\circ}$ schmilzt.

Ausbeute: 29.2 g, d.s. 87.2% d.Th.

$C_{19}H_{20}O_4$ (312.35)

Einwaage 5.303 mg CO_2 14.22 mg H_2O 3.01 mg

gefunden C 73.18% H 6.35%

berechnet C 73.06% H 6.44%

e) Darstellung von 3,3-Diphenylpentandiol-(1,5) (XIX)

Nach der gebräuchlichen Reduktionsmethode mit Lithiumalanat wurde der oben gewonnene Dimethylester (XVIII) in einer Ausbeute von 81.2% d. Th. gewonnen. Ansatz: 3,3-Diphenylglutarsäuredimethylester (21.1 g), Äther (75 ml) und Lithiumalanat (3.8 g) in Äther (300 ml) suspendiert. Hydrolyse mit Wasser (8 ml).

Ausbeute 14 g.

Das 3,3-Diphenylpentandiol-(1,5) (XIX) siedet bei $200-202^{\circ}/10^{-3}$ Torr als eine außerordentlich zähe, farblose Flüssigkeit, deren Kristallisation sehr stark verzögert wird.

Aus Wasser Schmp. $83-84.5^{\circ}$.

Cyclisierungsversuch mit Borfluorid

In eine Lösung von 3,3-Diphenylpentandiol-(1,5) (3,2 g) in Chloroform (25 ml) wurde unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß gasförmiges Borfluorid dreißig Minuten eingeleitet. Die vor dem Einleiten farblose Lösung des Diols trennte sich in zwei Phasen und färbte sich intensiv grün. Hierauf wurde zum Reaktionsgemisch bei 0° eine Spatelspitze Phosphorpentoxyd (3,5 g) gegeben und anschließend zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt.

Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde in Eiswasser eingetragen, mit Salzsäure geschüttelt, mit Äther extrahiert, neutral gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert.

Als Rückstand verblieb ein farbloses, viskoses Öl (0.6 g), welches auch durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel nicht kristallisierte.

f) Darstellung von 3,3-Diphenyl-1,5-dibrompentan

In eine auf 130° erhitzte Lösung von 3,3-Diphenylpentandiol (XIX, 6.2 g) in Eisessig (15 ml) wurde ein Strom von trockenem Bromwasserstoff (aus Tetralin und Brom) eingeleitet und das Reaktionsprodukt über Nacht stehengelassen.

Es hatten sich zwei Phasen gebildet, von denen die untere abgetrennt und die obere mit Wasser verdünnt (50 ml) mit Äther extrahiert wurde.

Die gesammelten Auszüge waren erst mit Natriumbicarbonat-Lösung, dann mit Wasser neutral gewaschen worden und schließlich mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernung des Äthers wurde unter Hochvakuum destilliert.

Bei der ersten Destillation wurden 5.8 g, d.s. 54% der Theorie als gelb gefärbtes 3,3-Diphenyl-1,5-dibrompentan bei $200-210^{\circ}/10^{-3}$ Torr (Metallbad) gewonnen.

Für die Analyse wurde noch weitere dreimal unter Hochvakuum destilliert, wobei sich die letzten beiden Destillationen weder in der hellgelben Farbe noch im Siedepunkt $205^{\circ}/10^{-3}$ mm unterschieden.

Die nahezu gleichen Siedepunkte des eingesetzten Diols und der Dibromverbindung erschwerten eine Trennung.

Cyclisierungsversuch durch Friedel-Crafts-Alkylierung

3,3-Diphenyldibrompentan (2.2 g) wurde in Schwefelkohlenstoff (10 ml, über Aluminiumchlorid destilliert) bei 0° mit 0.5 g fein pulverisiertem Aluminiumchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß 20 Stunden zur Reaktion gebracht. Nach der üblichen Aufarbeitung verblieb von dem Schwefelkohlenstoffextrakt als Rückstand ein rot gefärbtes Öl (1 g), aus dem bei $200-230^{\circ}$ (Metallbadtemperatur) ein farbloser Anteil (0.2 g) unter Wasserstrahlvakuum überdestillierte. Eine Elementaranalyse auf Halogen verlief negativ. Das Reaktionsprodukt kristallisierte auch nach mehrtägigem Stehen nicht.

7. Cyclodehydratisierung von Bis[3-hydroxybenzyl]aceton

a) Darstellung von Bis[3-hydroxy-benzal]aceton (XXI)

In einem Dreihalskolben (500 ml) mit KPG-Rührer, Chlorcalcium-Rohr und Tropftrichter wird m-Oxybenzaldehyd (24.4 g, 0.2 Mol) in abs. Äthanol (100 ml) gelöst und Aceton (5.7 g, 0.98 Mol) zugegeben. Bei Zimmertemperatur läßt man eine gesättigte alkoholische Kaliumhydroxyd-Lösung (22.4 g Kaliumhydroxyd, 0.4 Mol) langsam unter Rühren zutropfen und das Reaktionsgemisch achtundvierzig Stunden stehen. Hierauf wird auf das sechsfache Volumen mit dest. Wasser verdünnt und mittels einer Kapillare oder Glasfritte langsam Kohlendioxyd eingeleitet, bis die tiefrote Reaktionslösung nach schwach gelb umgeschlagen hat.

Die freie Verbindung fällt als feiner, gelber Niederschlag aus und setzt sich gegen Ende der Reaktion am Boden ab. Nach dem Abnutschen und mehrmaligem Waschen wird das Rohprodukt (XXI) im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet, Schmp. = $194-196^{\circ}$, oder gleich zur Reinigung in verdünnter wäßriger Alkalilösung heiß mit Aktivkohle behandelt und wieder mit Kohlendioxyd gefällt (Schmp. $196-198^{\circ}$). In Äther, Benzol, Petroläther ist die Verbindung unlöslich, dagegen leicht in Alkohol, Aceton und Tetrahydrofuran.

Für die Analyse wurde das 3,3'-Dihydroxydibenzalacetone (XXI) noch zweimal aus Nitromethan umkristallisiert und mit abs. Äther gründlich nachgewaschen. Es kristallisierten nach einigen Stunden intensiv gelb gefärbte, derbe Nadeln aus vom Schmp. 197,5-198,5°.

CH-Analyse:

$C_{17}H_{14}O_3$ (266,28)

Einwaage 4.053 mg CO_2 11.45 mg H_2O 1.94 mg

gefunden C 77.10% H 5.36%

berechnet C 76.67% H 5.30%

b) Hydrierung zum Bis[3-hydroxy-benzyl]acetone (XXII)

Bis[3-hydroxy-benzyl]acetone (13.51 g, 0.05 Mol, XXI) wird in einer Hydrierflasche in Tetrahydrofuran (200 ml) gelöst und eine Spatelspitze Raney-Nickel-Katalysator zugegeben. Bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck leitet man bis zur Sättigung Wasserstoff (0.1 Mol) ein, was etwa eine halbe Stunde dauert. Die gelb-orange gefärbte Reaktionslösung wird dabei entfärbt.

Vom Katalysator wird rasch abgenutscht, mit THF nachgewaschen und das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert.

Als Rückstand verbleibt ein nahezu farbloses, stark viskoses Öl, das im Hochvakuum zum großen Teil bei 230° Metallbadtemperatur überdestilliert und sehr langsam erstarrt. Bei der Destillation bildet sich ein harziger Rückstand. Aus Wasser umkristallisiert schmilzt das 3,3'-Dihydroxydibenzylacetone (XXII) bei 86-87°.

Ausbeute 8.9 g, d.s. 65.1% d.Th.

Die Charakterisierung erfolgte durch das 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Das Bis[3-hydroxy-benzyl]acetone-2,4-dinitrophenylhydrazon erhält man nach der üblichen Methode in schwefelsaurer, alkoholischer Lösung, woraus dieses während achtundvierzig Stunden in Form tiefroter Nadeln auskristallisiert vom Schmp. 192-192,5°.

Stickstoff-Analyse:

$C_{23}H_{22}O_6N_4$ (450,44)

Einwaage: 3.253 mg N_2 0.362 ml bei 22°/717 Torr

gefunden N 12.15%

berechnet N 12.43%.

c) Intramolekulare Kondensation

Als viskoses Rohprodukt isoliertes, oder in kleinen Mengen unter Hochvakuum destilliertes 3,3'-Dihydroxydibenzylaceton (XXII) wird in einem mit Schliff versehenen Reaktionsgefäß in Eisessig (5g in 1.5 ml) in der Wärme gelöst und zur erkalteten Lösung bei Zimmertemperatur konzentrierte Salzsäure (1.2 ml) tropfenweise unter Umschwenken zugesetzt.

Nun läßt man das Gemisch verschlossen eine Woche bei 40° reagieren (gelegentlich umdrehen), wobei Wasser abgespalten wird. Es tritt ein charakteristischer Farbwechsel von intensiv rot über grün nach tief blau auf, wobei die Reaktionsmasse fortschreitend zu einem Brei erstarrt.

Nach Beendigung der Reaktion löst man in Eisessig (50 ml), bringt die tiefblaue Lösung in einen Rundkolben (500 ml) mit Destillationsbrücke und leitet auf dem Dampfbad einen kräftigen Strom Wasserdampf durch, wobei man das Bad so reguliert, daß sich im Kolben mit der essigsäuren Reaktionslösung das Volumen während einer halben Stunde auf etwa 400 ml vergrößert.

Von den meist im Kolben haftenden, ungelösten Teilen wird die heiße Lösung durch ein Faltenfilter abdekantiert und dieser Vorgang mindestens noch zweimal wiederholt, wobei der Rückstand jeweils wieder in Eisessig (50 ml) gelöst wird, bevor man erneut Wasserdampf durchleitet.

Beim Stehen im Kühlschrank fällt aus der filtrierten Lösung das Dehydratisierungsprodukt (XXIII) in kleinen, farblosen Nadeln aus, denen noch geringe Verunreinigungen anhaften.

Man kristallisiert aus Wasser mit einem geringen Zusatz Eisessig um, Schmp. 195.5-197.5°. Eine für die Analyse mit Aktiv-Kohle behandelte Probe schmolz bei 197-197.5°.

Ausbeute: 1.8 g, d.s. 38.5% d.Th.

$C_{17}H_{16}O_2$ (252.30)

Einwaage 4.127 mg CO_2 12.12 mg H_2O 2.33 mg

gefunden C 80.14% H 6.32%

berechnet C 80.92% H 6.39%

8. Versuche zur Substitution der Hydroxygruppen

a) Zinkstaubschmelze nach Clar

Ein Gemisch des Cyclodehydratisierungsproduktes (XXIII) mit Zinkstaub, Natriumchlorid und Zinkchlorid (0.5g XXIII im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 6) wurde in einer Reibschale innig miteinander verrieben und in einen Kolben mit Destillationsaufsatz in ein Metallbad von 200° gebracht.

Daraufhin wurde unter Rühren mit einem Glasstab die Temperatur während fünfzehn Minuten auf 300° erhöht und ein Wasserstrahlvakuum weitere fünfzehn Minuten angelegt. Es destillierten Spuren einer farblosen Flüssigkeit über, die nicht kristallisierte.

Der Rückstand wurde nach dem Erkalten fein verrieben, mit Wasser, dann verdünnter Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen.

Die hierauf folgende Ätherextraktion ergab lediglich eine Spur eines gelb gefärbten Öles.

b) Tosylierung

In einem Rundkolben (50 ml, NS 14.5) mit Anschütz, Rückflußkühler (Chlorcalcium-Rohr) und Tropftrichter wird die Dihydroxy-Verbindung (XXIII) in abs. Pyridin (1.01 g, 0.004 Mol, in 10 ml) gelöst und eine Lösung von p-Toluolsulfochlorid (1.55 g, 0.008 Mol) in abs. Pyridin (10 ml) bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit zugetropft, wobei mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt wird.

Nun erhitzt man die Reaktionslösung langsam bis zum schwachen Sieden und läßt nach einer weiteren halben Stunde soweit abkühlen, daß man ein Wasserstrahlvakuum zur Entfernung des Lösungsmittels anlegen kann.

Der viskose, farblose Rückstand wird in der Hitze in so viel Methanol (30 ml) gelöst, daß eine gesättigte Lösung vorliegt und mit einer Spatelspitze Aktivkohle behandelt. Nach dem Abfiltrieren läßt man zwei Tage im Eisschrank stehen. Farblose Kristalle vom Schmp. $146-147^{\circ}$, XXIV.

Ausbeute: 0.7 g, d.s. 37% d.Th.

Für die Analyse wurde nochmal aus Methanol umkristallisiert, wobei keine Änderung des Schmelzpunktes eingetreten war.

$C_{31}H_{28}S_2O_6$ (560.69)

Einwaage 3.261 CO_2 7.92 H_2O 1.49 mg

gefunden C 66.28% H 5.11%

berechnet C 66.41% H 5.03%

Hydrierende Spaltung des Ditosylesters (XXIV)

In einer Schüttelbirne (100 ml) wurde der Ditosylester (XXIV) in Äthanol (0.5 g in 50 ml) gelöst und etwa die zehnfache Menge Raney-Nickel-Katalysator zugegeben.

Unter Schütteln wurde bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur während fünfzehn Minuten ein Mol Wasserstoff aufgenommen. Hierauf erfolgte keine weitere Wasserstoff-Aufnahme. Nach der üblichen Aufarbeitung verblieb ein uneinheitlicher Körper, der zwischen $40-160^{\circ}$ schmolz und nicht gereinigt werden konnte. Das Produkt zeigte keine Sublimationsfähigkeit.

c) Darstellung der Perhydro-hydroxyverbindung (XXV)

Das Cyclodehydratisierungsprodukt aus Bis[3-hydroxybenzyl]aceton (7.57 g, 0.03 Mol, XXIII) löst man in reinem Eisessig (100 ml) und gibt eine katalytische Menge von Platinosyd (0.2g) zu. Als Hydrierflasche wird eine mit eingeschliffenem Stopfen verwendet.

Die Wasserstoffaufnahme erfolgt bis zur Sättigung bei Zimmertemperatur während etwa einer Stunde.

Nachdem vom Katalysator abgenutscht worden ist, destilliert man das Filtrat. Das Lösungsmittel wird unter schwachem Wasserstrahlvakuum, der Rückstand bei 12 Torr fraktioniert. Ein Teil (A 2.9g) geht bei 182°/12 Torr, ein anderer (B 3.1g) bei 210°/12 Torr über, welcher ebenfalls eine farblose, jedoch zähere Flüssigkeit darstellt.

CH-Analysen:

$C_{17}H_{28}O$ (236.3)

Einwaage	4.794 mg	CO ₂	15.13 mg	H ₂ O	5.08 mg	für Teil A
	4.619		13.86		4.57	für Teil B

gefunden (A)	C	86.13%	H	11.86%
(B)		81.89%		11.07%
berechnet	C	82.20%	H	11.36%

d) Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat

Jede Fraktion der vorangegangenen Perhydrierung (Teil A und B) wurde getrennt mit 20 Gewichtsprozent Kaliumbisulfat zweimal destilliert, wobei von jeder Fraktion ein bei 173°/11 Torr übergehendes Reaktionsprodukt (XXVI) in 80 bis 90proz. Ausbeute erhalten wurde.

Ohne Kaliumbisulfat findet offenbar eine pyrolytische Wasserabspaltung statt.

$C_{17}H_{26}$ (230.36)

Einwaage	4.104 mg	CO ₂	13.30 mg	H ₂ O	4.22 mg
----------	----------	-----------------	----------	------------------	---------

gefunden	C	88.44%	H	11.51%
berechnet	C	88.62%	H	11.38%

e) Dehydrierungsversuch mit Schwefel

Reaktionsprodukt XXVI (2.3g) wurde mit Schwefel (1,35g) mit Hilfe eines Metallbades langsam auf 180-200° (Bad.) erhitzt, wobei nur eine schwache Schwefelwasserstoffentwicklung festzustellen war. Eine allmähliche Temperatursteigerung bis 250° führte schließlich zu einer starken Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Nach zwei Stunden wurde das Reaktionsgemisch unter 12 Torr destilliert. Das in geringer Menge erhaltene Destillat war nach einer weiteren Destillation nur noch leicht gelb (Schwefel) gefärbt. Sdp. $185^{\circ}/12$ Torr (Metallbadt.)
Ausbeute 0.25 g.

f) Reduktion der Dihydroxyverbindung (XXIII) über den Bis-diäthylaryl-phosphorsäureester

Zu einer eisgekühlten Lösung der durch Dehydratisierung aus Bis(3-hydroxybenzyl)aceton gewonnenen Verbindung (5.046 g, 0.02 Mol, XXIII, Schmp. 197°) in Tetrachlorkohlenstoff (12 ml) und Diäthylphosphit (5.36 ml, 0.416 Mol) wird langsam Triäthylamin (5.72 ml, 0.0416 Mol) zugetropft, wobei gegen Ende Triäthylaminchlorhydrat ausfällt.

Das über Nacht bei Zimmertemperatur verbliebene Reaktionsgemisch versetzt man mit dest. Wasser (30 ml), trennt die organische Phase ab und wäscht diese erst mit verd. Salzsäure, dann mehrmals mit verd. Natriumhydroxydlösung und schließlich mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Pottasche wird das Lösungsmittel unter red. Druck abdestilliert.

Das als Rückstand verbliebene, leicht gelb gefärbte, viskose Reaktionsprodukt (7.2 g) ist für die nachfolgende Spaltung genügend rein.

Reaktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak

Der Phosphorsäureester (6.8 g, roh) wurde in Äther (30 ml) und flüss. Ammoniak (75 ml) in einem Erlenmeyerkolben gelöst und im offenen Reaktionsgefäß mit Natrium (0.73 g) durch Umschütteln zur Reaktion gebracht. Daraufhin erfolgte Zugabe von Äthanol (2.34 ml). Die flüchtigen Anteile entwichen während fünf Stunden. Am nächsten Tag wurde der gelb-braun gefärbte Rückstand in Äther (50 ml) aufgenommen mit Natriumcarbonat-, dann Natriumhydroxydlösung und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Das verbleibende, leicht gelb gefärbte Öl, 1.7 g, wurde unter Wasserstrahlvakuum fraktioniert, wobei die Hauptmenge als neutrale, farblose Flüssigkeit bei 180° Metallbadtemp. überging.

CH-Analyse:

$C_{17}H_{16}$ (220.3)

Einwaage	3.058 mg	CO_2	10.077	H_2O	2.04 mg
----------	----------	--------	--------	--------	---------

gefunden	C	89.93%	H	7.46%
----------	---	--------	---	-------

berechnet	C	92.68%	H	7.32%
-----------	---	--------	---	-------

9. Oxydativer Abbau der Verbindung $C_{17}H_{16}$, Schmp. 121°

a) mit Chromtrioxyd bei $50-70^{\circ}$

Die unbekannte Verbindung (1.1 g, 0.005 Mol, VIII) wurde in der Wärme in Eisessig (25 ml) gelöst. Als Apparatur diente ein Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer in einem Ölbad.

Bei $50-70^{\circ}$ Reaktionstemperatur tropfte langsam eine essigsäure Lösung von Chromtrioxyd (5 g in 5 ml Wasser und 175 ml Eisessig) unter Rühren zu.

Nach einer Stunde wurde die Reaktionslösung mit dem doppelten Volumen dest. Wasser verdünnt und mit Äther einen Tag perforiert. Das Lösungsmittelgemisch (Äther und Essigsäure) wurde abdestilliert. Als Rückstand verblieb das Ausgangsprodukt in fast quantitativer Menge.

b) mit essigsaurer Kaliumpermanganatlösung

Die Substanz (1.1 g VIII) wurde in Eisessig (50 ml) gelöst und in einer Schliff-Flasche (500 ml) auf einer Schüttelmaschine portionsweise mit einer essigsäuren Kaliumpermanganat-Lösung (8 g in 10 ml Wasser und 250 ml Eisessig) bei Zimmertemperatur versetzt und zwanzig Stunden geschüttelt. Zur Vervollständigung der Reaktion sollte ein dreistündiges Erhitzen auf dem Wasserbad dienen.

Die erkaltete Lösung wurde mit dest. Wasser auf das dreifache Volumen verdünnt und Schwefeldioxyd eingeleitet, bis die Reaktionslösung vollkommen entfärbt war.

Nach der wie oben durchgeführten Perforation mit Äther wurden als Rückstand farblose Kristalle (0.9 g, Schmp. $105-115^{\circ}$) isoliert, die sich nach dem Umkristallisieren aus Eisessig als Ausgangsverbindung erwiesen.

c) mit Kaliumpermanganat im Bombenrohr

Der Kohlenwasserstoff (2 g, $C_{17}H_{16}$, Schmp. 121°) und Kaliumpermanganat (20 g) werden in einer Reibschale innig verrieben und in ein Bombenrohr mit dest. Wasser (50 ml) gefüllt. Das zugeschmolzene Rohr wird 22 Stunden auf 165° unter gelegentlichem Drehen erhitzt.

Die erkaltete Reaktionsmasse wird mit Wasser (150 ml) digeriert und filtriert. Der Rückstand wird noch dreimal mit Wasser (je 50 ml) erwärmt, dem etwas Alkali zugefügt ist.

Die vereinigten Filtrate werden bis zur stark sauren Reaktion mit Salzsäure versetzt und das Volumen unter reduziertem Druck weitgehend eingengt. Der Rückstand wird einer erschöpfenden Äther-Perforation unterworfen und der Äther abdestilliert. Nun löst man mit möglichst wenig Äthanol und gibt das gleiche Volumen konz. Salzsäure zu.

Das Dilakton der Benzophenon-2,2'-dicarbonsäure (XXVIII) fällt nach längerem Erhitzen in geringer Menge. Die Kristallisation kann gelegentlich auch erst nach zwei Tagen bei Zimmertemperatur eintreten. Durch anschließende Hochvakuum-sublimation wird das Dilakton sehr rein erhalten. Farblose Nadeln vom Schmp. 212° .

Hauptsächlich gewinnt man das eingesetzte Material (1.4 g) zurück, welches sich bei der heterogenen Reaktion nicht umgesetzt hat. Man reduziert entweder den Braunstein in salzsaurer Lösung mit Schwefeldioxyd, wobei der KW ungelöst bleibt oder extrahiert diesen mit Äthanol oder Benzol.

III. Darstellung und Reaktionen von 1,5-Diphenyl-1-pentin-3-en-5-on

1. Darstellung aus Phenylpropargylaldehyd

In einem Rundkolben (4 Liter) wird unter kräftigem Rühren zu einer verdünnten alkoholischen Lösung mit einer katalytischen Menge Natriumhydroxyd (900 ml Wasser, 750 ml Äthanol, 50 ml 5proz. Natriumhydroxyd-Lösung) durch langsames Zutropfen (3-4 Std.) ein Gemisch von Phenylpropargylaldehyd (65 g, 0.5 Mol, frisch dest.) und Acetophenon (120 g, 1 Mol, rein) zur Reaktion gebracht. (Zimmertemperatur).

Während des Zutropfens wird nach wenigen Minuten eine Trübung der Reaktionslösung unter merklicher Gelbfärbung beobachtet und allmähliche Fällung des Reaktionsproduktes, welche mindestens noch drei Stunden nach dem Zutropfen in Anspruch nimmt.

Darnach wird mittels Eis-Kochsalzmischung auf 0° gekühlt und der Niederschlag (ca. 95 g) abgenutscht. Erst wird mit kalter 20proz. äthanolischer Lösung (150 ml) in kleinen Portionen gewaschen und schließlich mit dest. Wasser bis zur neutralen Reaktion.

Das Filtrat scheidet sich in zwei Phasen, von denen die untere Schicht mit dem zwei- bis dreifachen Volumen verd. Äthanol (1 : 1) kräftig geschüttelt wird. Unter Eiskühlung tritt eine ebenfalls gut kristallisierte Nachfällung (8 g) ein, welche wie oben abfiltriert und gewaschen mit der Hauptmenge vereinigt aus fünf Gewichtsteilen Eisessig umkristallisiert werden kann.

Ausbeute: 103 g, d.s. 86.6% d.Th., Schmp $98-99^{\circ}$, bezogen auf Phenylpropargylaldehyd.

Nach zweimaligem Umkristallisieren, wofür sich auch 80proz. Äthanol eignet, schmilzt das 1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on(5) (XXIX) bei 101.5° scharf.

Die schönen, gelben Nadeln der reinen Verbindung färben sich unter Lichteinwirkung schon innerhalb weniger Stunden intensiver, dagegen nicht in braunen Pulverflaschen.

Löslichkeit: leicht löslich in Cyclohexan, Benzol, Tetrahydrofuran; unlöslich in Wasser oder wässrigem Alkali; in der Hitze löslich in Eisessig, Ameisensäure, Alkohol. In konz. Schwefelsäure unter intensiver Rotfärbung und Erwärmung löslich. Starke Grünfärbung tritt beim Lösen in Eisessig, Ameisensäure oder äthanolischer Alkali-Lösung auf.

CH-Analyse:

$C_{17}H_{12}O$ (232.27)

Einwaage 6.280 mg CO_2 20.263 mg H_2O 3.080 mg

gefunden C 88.05% H 5.49%

berechnet C 87.90% H 5.21%

Vergleich mit dem von J.H. DRIESSEN (Lit. 20) erhaltenen Produkt

Löst man Phenylpropargylaldehyd in der vierfachen Menge Acetophenon und setzt fünfzehn Raumteile Wasser mit Spuren gelöstem Natriumhydroxyd zu und rührt bei Zimmertemperatur zwei Tage, so bildet sich, wie eine Nacharbeitung ergab, ein Reaktionsprodukt vom Schmp. 73° in Form nahezu farbloser Nadeln, welches J.H. DRIESSEN für das oben beschriebene 1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on(5) (XXIX) hielt.

CH-Analyse:

Einwaage 5.700 mg CO_2 16.813 mg H_2O 3.010 mg

gefunden C 80.49% H 5.91%

Die gefundenen Werte entsprechen einer Bruttozusammensetzung von

C_8H_7O ($C_{16}H_{14}O_2$)

berechnet C 80.64% H 5.92%.

2. Darstellung von 3-Piperidino-1,5-diphenylpentin-(1)-on-(3)

1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5) (11.6 g, 0.05 Mol) wird in der 15fachen Menge Äther abs. gelöst und mit frisch dest. Piperidin (4.25 g, 0.05 Mol, 4.95 ml) bei Zimmertemperatur versetzt. Nach mehrstündiger Reaktionszeit ist eine fortschreitende Kristallisation zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wird nach ca. 10 Stunden eisgekühlt und die farblosen Kristalle (XXX) abfiltriert. Das Volumen des Filtrats wird auf ein Drittel eingeeengt. Zur Reinigung kristallisiert man aus Petroläther (Sdp. $80-110^{\circ}$) um.

Ausbeute: 15.6 g, d.s. 98.5% d.Th., Schmp. $97-98^{\circ}$.

$C_{17}H_{23}ON$ (317.41)

Einwaage 4.560 mg N_2 0.183 ml $22^{\circ}/727$ Torr

gefunden N_2 4.35% berechnet N_2 4.41%.

Derivate aus abs. Äther

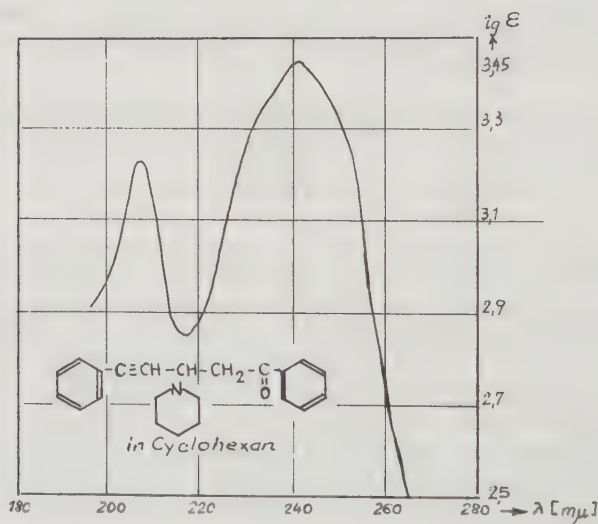
Zur ätherischen Lösung von Addukt XXX kam jeweils eine molare Menge Säure zur Umsetzung. Die Ausbeute ist nach wenigen Stunden praktisch quantitativ.

Chlorhydrat: farblose Kristalle, Schmp. 153-154° (korr.); saures Oxalat: farblose Kristalle, Schmp. 149-150° (korr.); Pikrat: gelbe Kristalle, Schmp. 201 bis 202° (korr.).

Die Rückspaltung zu 1,5-Diphenylpentin-(1)en-(3)-on-(5) (XXIX) erfolgt schon nach kurzem Erhitzen (15 Min.) in 80proz. alkoholischer Lösung, indem man entweder das Piperidinaddukt (XXX) direkt in etwas verd. Äthanol löst und mit einer Säure erhitzt oder das vorher isolierte Salz. Im Falle des Pikrats kristallisierte als Nachfällung über Nacht aus der verd. alkoholischen Lösung auch das Pikrat des Piperidins, nachdem vorher die bei 101.5° schmelzende Verbindung (XXIX) zurückgewonnen worden war.

Lage der UV-Absorptionsbanden der zum Strukturvergleich dienenden Verbindungen:

Acetophenon $\lambda_{\max}$ 220-240 m μ und Phenylacetylen $\lambda_{\max}$ 246 m μ jeweils in Cyclohexan.



3. 1,3-Diphenyl-5-phenyläthynyl-pyrazolin

Unter Rühren wird bei Zimmertemperatur zu einer Lösung von 1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5) (2.32 g, 0.01 Mol) in Eisessig (35 ml) reines Phenylhydrazin (1.08 g, 0.01 Mol) zugetropft, wobei sich die gelbe Lösung intensiv orange-rot färbt.

Nach acht Stunden kristallisiert beim Anreiben das Pyrazolin-Produkt in Form feiner, gelber Nadeln, welche aus wenig Methanol umkristallisiert bei 78-79° schmelzen und nur in reinem Zustand lichtbeständig sind.

Ausbeute: 2.1 g, das sind 65.2% d.Th.

$C_{23}H_{18}N_2$ (322.39) gelbe Nadeln 78-79°

Einwaage 5.262 mg N_2 0.452 ccm/25°/711 mm

gefunden N 9.20%

berechnet N 8.69%

Dinitro-Derivat

Setzt man in Schwefelsäure/Äthanol gelöstes 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit 1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5) in äthan. Lösung um, entsteht sofort die entsprechende Dinitroverbindung, leuchtend rote Nadeln vom Schmp. 187° aus Alkohol. Ausbeute quantitativ.

Stickstoff-Analyse:

$C_{23}H_{16}N_4O_4$

Einwaage 4.052 mg N_2O 510 ccm/24°/713 mm

gefunden N 13.57%

berechnet N 13.59%

4. Hydratisierungs- und Ketalisierungsversuche

a) Die nachfolgend schematisch zusammengefaßten Hydratisierungsversuche führten in keinem Falle zum Erfolg.

Zum Ansatz gelangte gut gereinigtes Kondensationsprodukt XXIX.

XXIX (g)	Reaktionsmedium	Temp. (°C)	Zeit (Std.)	Reaktionsprodukt Bemerkungen
2	H ₂ SO ₄ konz. 30 ml	20	1	rasche Zersetzung der aus Eiswasser isol. gelben Fällung
3	H ₂ SO ₄ konz., 5 ml, in CH ₃ OH 150 ml	20	48	Ausgangsprodukt quant.
5	CH ₃ OH 700 ml 0.5 g HgO in 50% H ₂ SO ₄ 100 ml	20 +70	40 0.5	Ausgangsprodukt quant.
5	Eisessig 150 ml + H ₂ SO ₄ konz. 6 ml	20 50 50	24 20 48	Ausgangsprod. quant. Ausg. Prod., beg. Zers. fortg. Zersetzung
5	Ameisensäure 80% 200 ml	90 90	1 5	Ausgangsprodukt quant. weitgehende Zersetzung
3	methanol. KOH-Lsg. 3 g in insg. 230 ml	20	7	Ausgangsprodukt quant.
3	äthanol. NaOC ₂ H ₅ insg. 0.7 g pulv. 200 ml abs.	90	0.5	vollst. Zersetzung

Die mit Essig-Schwefelsäure bzw. Ameisensäure aufgetretenen starken Grünfärbungen konnten aus der verd. wäßrigen Lsg. mit Äther unter Farbumschlag nach rot isoliert werden. Nach Aufarbeitung des Ätherauszuges verblieben jedoch jeweils nur Spuren eines tief gefärbten Rückstandes.

b) Orthoameisensäuretriäthylester-Methode

1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5) (6.97 g) in Äthanol (7 ml), Orthoformiat (10 g) und abs. äthanolischer Salzsäurelösung (10 ml, 13proz.) wurde auf dem Wasserbad gerade zum Sieden erhitzt (10 Min.).

Nach siebzehn und nach vierzig Stunden (Zimmertemperatur) erfolgte die Aufarbeitung eines Teils des Gemisches, welches eine intensiv rote Farbe angenommen hatte, durch Neutralisation mit Pottasche und Ätherextraktion.

Als Rückstand wurde jeweils ein stark rotgefärbtes Öl erhalten, das mit wenig Äthanol kristallisierte. Schmp. 101° . Ein IR-Aufnahme bewies die Identität mit dem Ausgangsprodukt.

c) Quecksilberoxyd/Borfluorid-Methode

Zum Katalysator - bereitet bei $30-40^{\circ}$ aus Quecksilberoxyd (2 g), Trichloressigsäure (0.5 g), Borfluorid-Ätherat (3 g) und abs. Methanol (2 ml) - wurde unter Rühren nach weiterer Zugabe von Methanol (100 ml) eine Lösung von 1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5) (11.6 g) ebenfalls in abs. Methanol (300 ml) gegeben und sieben Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Eine Probeentnahme führte lediglich zum Ausgangsprodukt. Die verbliebene Reaktionslösung erlitt während weiterer elf Stunden unter Rückflußkochen weitgehende Zersetzung.

5. Darstellung von 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat

In einem Dreihalskolben (2 Liter) mit Rührer und Tropftrichter wird konz. Schwefelsäure (460 ml) mittels Eiswasser gekühlt und in kleinen Portionen während zehn Min. 1,5-Diphenylpentin-(1)-en-(3)-on-(5) (46 g) eingetragen. Die intensiv rot gefärbte, schwefelsaure Pyryliumsulfatlösung versetzt man durch lang-sames Zutropfen mit Äthanol (920 ml, ca. 99proz.), wobei die Temperatur der Reaktionslösung 50°C nicht übersteigen soll.

Nach Abkühlung auf $5-10^{\circ}$ verteilt man vorsichtshalber das Gesamtvolumen (1380 ml) gleichmäßig in vier bis acht Erlenmeyer-Weithalskolben und versetzt anteilmäßig mit Überchlorsäure (insg. 40 ml, D 1.67, ca. 70proz.).

Daraufhin kann sofort Äther (insg. ca. 2 Liter) eingerührt werden, wodurch eine fortschreitende Kristallisation von reinem 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat erfolgt.

Das in schönen, gelben Nadeln abgeschiedene Perchlorat (XXXII) wird nach zwei bis drei Stunden abgesaugt, mehrmals mit kleinen Portionen Äthanol und schließlich Äther gewaschen und auf Filterbogen getrocknet. Ausbeute 37.7 g vom Schmp. 230° . Zur Nachfällung versetzt man das Filtrat nochmals mit Überchlorsäure (20 ml, D 1.67) und läßt verschlossen über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Die Isolierung erfolgt wie oben.

Gesamtausbeute: 41.6 g, das sind 60.5% d.Th.

Zur Analyse wurde aus der vierzigfachen Menge Eisessig umkristallisiert.

CH-Analyse:

$C_{17}H_{13}ClO_5$ (332.73)

Einwaage 3.287 mg CO_2 7.42 mg H_2O 1.230 mg

gefunden	C	61.36%	H	3.93%
----------	---	--------	---	-------

berechnet	C	61.60%	H	4.19%.
-----------	---	--------	---	--------

Löslichkeit: Schwefelsäure, Tetrahydrofuran, Eisessig (heiß) sind gute Lösungsmittel (Gelbfärbung); Wasser, Alkohol, Aceton lösen nur wenig; Äther, Benzol, Petroläther praktisch gar nicht.

Fluoreszenz (blaugrün) tritt allgemein auch bei geringer Löslichkeit auf, besonders intensiv und dauerhaft jedoch in stark verd., schwefelsaurer Lösung.

a) Darstellung von 2,6-Diphenylpyridin

2,6-Diphenylpyryliumperchlorat (2.75 g) wird in Äthanol (100 ml) suspendiert und unter Rühren mit überschüssigem Ammoniak (2 ml, ca. 25proz., wäßrige Lsg.) versetzt. Nach zwei bis drei Stunden (Zimmertemperatur) verdünnt man mit Wasser (150 ml), äthert gründlich aus, wäscht neutral, trocknet mit Natriumsulfat und engt bei Zimmertemperatur unter red. Druck bis auf ein Volumen von ca. 10 ml ein, nachdem man gegen Ende noch zweimal mit wenig Äthanol aufgenommen hat.

Unter Kühlung (0°) kristallisiert das 2,6-Diphenylpyridin in Form farbloser Kristalle, die aus wenig verd. Alkohol umkristallisiert werden. Schmp. 81°.

Ausbeute: 1.38 g, d.s. 73% d.Th.

Zum Beweis der Pyryliumstruktur waren nur 0.5 g des Perchlorats (XXXII) eingesetzt worden und das isolierte Diphenylpyridin zur weiteren Charakterisierung in das bekannte, bei 176° schmelzende, Pikrat überführt worden.

b) Hydrolyse von 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat

Im Mörser fein verriebenes 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat (6.65 g, 0.02 Mol) wird in einem Rundkolben unter Rühren in dest. Wasser (1000 ml) suspendiert und während einer Stunde eine Natriumbicarbonat-Lösung (35.2 ml 5proz., 0.021 Mol) zugetropft. Das Rühren wird über Nacht fortgesetzt.

Das orange-rot gefärbte Hydrolyseprodukt sammelt man in einer Nutsche und wäscht mehrmals mit Wasser.

Eine getrocknete Probe schmilzt bei 43-48° und wird bei Temperatursteigerung allmählich wieder fest, wobei es gegen 220° wieder schmilzt.

In siedendem Äthanol (100 ml) vollzieht sich mit dem orange-roten Hydrolysat während kurzer Zeit eine Umwandlung in eine intensiv rot gefärbte, kristallisierte Verbindung, Schmp 220° , deren Bruttozusammensetzung und Molekulargewicht auf die Bildung aus zwei Mol der zugrunde liegenden Pseudobase unter Wasserabspaltung schließen lassen.

Ausbeute: 3.2 g, d.s. 64.2% d.Th.

Eine Bildung dieses Kondensationsproduktes erfolgt auch direkt bei Zimmertemperatur während achtundvierzig Stunden in konzentrierter äthanolischer Lösung, auch bei Anwesenheit von Dibenzoylmethan, wenn auf das 2,6-Diphenylpyryliumsalz eine molare äthanolische Lösung von Natriumhydroxyd einwirkt.

CH-Analyse:

$C_{34}H_{26}O_3$ (482.55)

Einwaage 2.609 mg CO_2 8.091 mg H_2O 1.26 mg

gefunden C 84.63% H 5.40%

berechnet C 84.62% H 5.43%

Molekulargewichtsbestimmung: Benzol K 5.07

Einwaage Subst. a) 163.0 b) 84.7 Benzol a) 5681.9 b) 4697.9 mg

Temp.-Diff. ($^{\circ}C$) a) 0.290 b) 0.200

Mol.-Gew. gef. a) 501.54 b) 466.98 Mittel 484.26.

Mit überschüssigem Semicarbacid-Chlorhydrat in Pyridin konnten aus dem rohen Hydrolysat neben der bei 220° schmelzenden Verbindung (XXXIII) wenig farblose Kristalle vom Schmp. 150° (XXXIV) isoliert werden.

$C_{19}H_{20}N_6O_2$ (364.4)

Einwaage 1.225 mg N_2 0.254 ccm / 23° / 720 Torr

gefunden N_2 22.65%

berechnet N_2 23.06%.

Bemerkung: Alle angegebenen Schmelzpunkte der neu dargestellten Verbindungen sind korrigiert.

LEBENS LAUF

Am 2. Juli 1926 wurde ich, Artur Reischl, in München geboren, bin verheiratet und habe eine Tochter.

Ich besuchte acht Jahre die Volksschule und trat im April 1940 eine dreijährige kaufmännische Lehre an, welche ich mit einer Prüfung vor der Industrie- und Handelskammer abschloß.

Im Juni 1943 übersiedelte ich mit meinen Eltern von München nach Wien (Österreich) und setzte dort meine Tätigkeit als kaufmännischer Angestellter bis zu meiner Einberufung zum Wehrdienst, am 4. August 1943, fort.

Mitte Juli 1945 gelang es mir, aus englischer Kriegsgefangenschaft zu fliehen und im Januar 1946 zu meinen Eltern nach Wien zurückzukehren.

Nach zweijähriger Vorbereitung legte ich im Februar 1948 eine Externisten-Reifeprüfung an einem Wiener Realgymnasium ab.

Hierauf verlegte ich meinen Wohnsitz wieder nach München, wo ich nach Ableistung eines studentischen Hilfsdienstes zum Wiederaufbau der Ludwig-Maximilians-Universität im Wintersemester 1948/49 immatrikulieren konnte.

Ich studierte Chemie als Hauptfach, mußte aber zur Deckung meiner Studien- und Lebenshaltungskosten während meiner Grundausbildung nebenberuflich arbeiten.

Die Diplom-Chemiker-Vorprüfung legte ich im Juli 1952 ab.

Insgesamt fünf Semester mußte ich überhaupt das Chemiestudium unterbrechen, während ich als handelsgerichtlich eingetragener Kaufmann tätig war.

Nachdem ich mir damit eine wirtschaftliche Grundlage geschaffen hatte, legte ich im Juli 1956 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab und widmete mich ausschließlich der vorliegenden Arbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H. Stetter, Institut für Organische Chemie der Universität München.

Im März 1958 übernahm ich nach einer halbjährigen Famulatur die Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

